

Untersuchungen über Dipolmomente elektronisch angeregter Moleküle

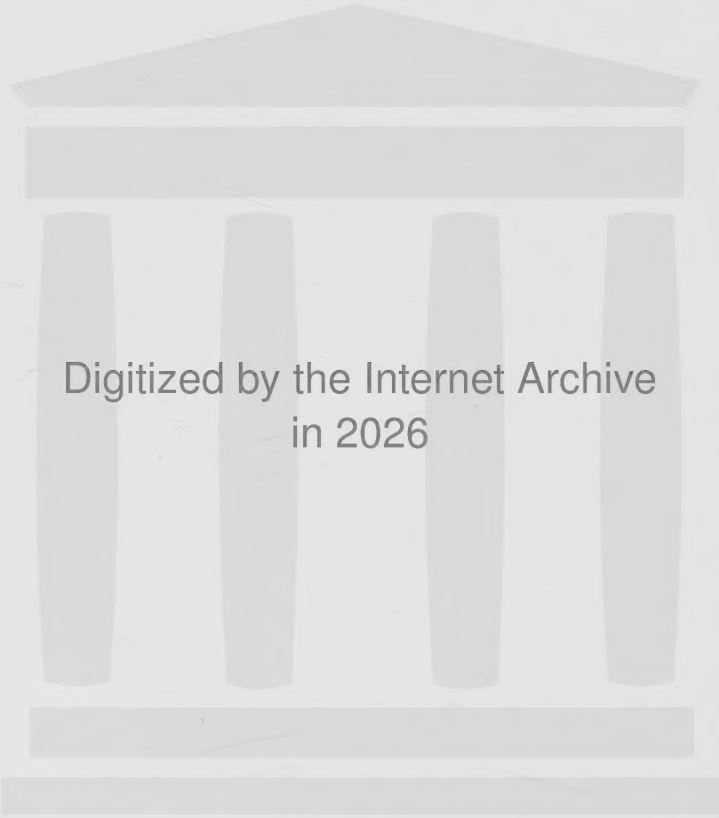
Vorgelegt

von

Wolfgang Gajewski

aus

Wolfen/Kreis Bitterfeld



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0080

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIPOLMOMENTE
ELEKTRONISCH ANGEREGTER MOLEKÜLE

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Wolfgang Gajewski
aus Wolfen/Kreis Bitterfeld

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof.Dr.H.Behrens

Erstberichterstatter:

Prof.Dr.W.Jaenicke

Zweitberichterstatter:

Prof.Dr.J.Heidberg



Die vorliegende Arbeit wurde vom März 1971 bis Dezember 1975 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke durchgeführt.

Ihm möchte ich ganz besonders danken für das interessante Thema, sein sehr großes Interesse und die intensive Förderung und Unterstützung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Liptay (Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz) danke ich dafür, daß er mir die Durchführung der dichroitischen Messungen an seinem Institut ermöglicht hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

- - - - -

	Seite
1. Problemstellung	1
2. Spektroskopische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten in elektronisch ange- regten Zuständen	2
2.1. Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln	2
2.2. Absorption und Emission von Lösungen in starken elektrischen Feldern	8
2.2.1. Messung der Fluoreszenzpola- risation im starken elek- trischen Feld	8
2.2.2. Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld	10
2.3. Messungen des Stark-Effektes in Gasen und an Kristallen	13
3. Messungen der Dielektrizitätszahl (DZ) von Lösungen zur Bestimmung von Dipolmomenten elektronisch angeregter Zustände	16
3.1. Theorie	17
3.2. Abschätzung des zu erwartenden Effektes	19
4. Beschreibung der verwendeten Apparatur zur Bestimmung von Dipolmomenten elektronisch angeregter Molekülzustände und photoche- mischer Zwischenprodukte	22
4.1. Wirkungsweise	22

	Seite
4.2. Nähere Angaben über die einzelnen Teile der Apparatur	24
4.2.1. Pulslichtquelle zur elektronischen Anregung der Moleküle	24
4.2.1.1. Rubinlaser	24
4.2.1.2. Farbstofflaser	26
4.2.1.3. Xenon-Blitzlampe	28
4.2.2. Meßanordnung zur Bestimmung der Änderung der Kapazität eines als Meßzelle ausgebildeten Platten- kondensators	28
4.2.3. Optische Meßanordnung	29
4.2.4. Triggereinrichtung	30
4.2.5. Meßzelle	31
5. Durchführung der Messungen	34
5.1. Bestimmung der ($T_1 \rightarrow T_n$)-Extinktions- koeffizienten, der Triplettlebensdauern und -quantenausbeuten	34
5.2. Messung der Dipolmomente im Grundzustand	36
5.3. Bestimmung der Dipolmomente im 1.angereg- ten Singulettzustand aus spektroskopi- schen Messungen	38
5.3.1. Ermittlung des Dipolmomentes des 1.angeregten Singulettzustandes aus der Verschiebung der Absorp- tionsbanden unter dem Einfluß ver- schiedener Lösungsmittel	38
5.3.2. Bestimmung der Dipolmomente des 1. angeregten Singulettzustandes aus der Abhängigkeit der Stokes- schen Verschiebung vom Lösungs- mittel	39

5.3.3. Bestimmung der Dipolmomente des 1.angeregten Singulett- zustandes aus der Verschie- bung der Absorptionsbande im starken elektrischen Feld	39
5.4. Bestimmung der Dipolmomente photo- chemischer Zwischenprodukte und an- geregter Zustände aus der Dielek- trizitätszahl von Lösungen	40
5.4.1. Ermittlung der Dipolmomente photochemischer Zwischen- produkte	40
5.4.2. Bestimmung der Dipolmomente von angeregten Singulettzuständen aus dielektrischen Messungen . .	42
5.4.3. Bestimmung der Dipolmomente von angeregten Triplettzustän- den aus dielektrischen Messungen	42
6. Meßergebnisse	44
6.1. Messung der Triplettspektren, -lebens- dauern und -quantenausbeuten	44
6.2. Bestimmung der Dipolmomente einiger Anthracenderivate im Grundzustand . . .	49
6.3. Bestimmung der Dipolmomente in ange- regten Singulettzuständen mit Hilfe spektroskopischer Methoden	52
6.3.1. Verschiebung der Absorptions- banden	52
6.3.2. Stokessche Verschiebung der Emissionsbanden	53
6.3.3. Absorptionsbandenverschiebung im starken elektrischen Feld	56

6.4. Messungen der DZ von Lösungen zur Bestimmung der Dipolmomente von photostationären Zwischenprodukten und von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen	60
6.4.1. Messung des Dipolmomentes des kurzlebigen cis-4,4'-Chlorbenzalanilins	60
6.4.2. Bestimmung des Dipolmomentes von N-Phenol-Pyridinium-Betain im 1.angeregten Singulettzustand durch Messung der DZ-Änderung bei quasistationärer Bestrahlung	62
6.4.3. Bestimmung des Dipolmomentes von Molekülen im Triplettzustand aus Messungen der DZ	64
6.4.4. Messung der Triplettlebensdauer von 9-Fluorenon in Cyclohexan in Abhängigkeit von der Triplettkonzentration	65
6.4.5. Deutung der dielektrischen Messung des Abschn. 6.4.3.	69
6.4.6. Schlußfolgerungen	71
7. Zusammenfassung	73

1. Problemstellung

Eine Möglichkeit, Aussagen über die Elektronenverteilung vielatomiger Moleküle zu gewinnen, ist die Messung von elektrischen Dipolmomenten.

Diese Messungen sind im Grundzustand recht einfach und genau. Theorien sind von Debye, Onsager, Kirkwood, Stark u.a. (1a) entwickelt worden, und es liegen zahlreiche meist zuverlässige Ergebnisse vor. Quantenmechanische Berechnungen (1 b) (HMO, SCF, PPP usw.) liefern häufig gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Sehr viel schwieriger ist die Messung der Dipolmomente von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen. Gerade sie sind aber besonders wichtig für die Bestimmung der Veränderung der Elektronenverteilung bei Anregung. Diese kann Kenntnisse vermitteln über Fluoreszenz, Phosphoreszenz, strahlungslose Prozesse und das Reaktionszentrum eines angeregten Moleküls in einer photochemischen Reaktion. Da photochemische Reaktionen in der Regel vom langlebigen Triplettzustand ausgehen, ist besonders die Kenntnis von dessen Dipolmoment für die Photochemie aufschlußreich.

Die quantenmechanische Berechnung (LCAO, SCF, PPP) (1,2,3,4) der Ladungsverteilung der Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen, kann zur Zeit keine zuverlässigen Voraussagen für die Werte der Dipolmomente liefern.

Die bisherigen experimentellen Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten in elektronisch angeregten Zuständen sind in der Mehrzahl nur dazu geeignet, die Momente von angeregten Singulettzuständen zu bestimmen. Nur in einigen wenigen Fällen (siehe Kapitel 2) ist auch die Bestimmung des Dipolmoments eines Moleküls im Triplettzustand gelungen. Die Ermittlung des Dipolmomentes von Molekülen in kurzlebigen photochemischen Zwischenprodukten ist zur Zeit nur aus den von uns durchgeführten dielektrischen Messungen möglich (5,6).

In der vorliegenden Arbeit wurde diese dielektrische Methode weiterentwickelt, so daß sie es gestattet, Dipolmomente elektronisch angeregter Zustände und photochemischer Zwischenprodukte mit Lebensdauern von mindestens 10^{-6} s zu bestimmen.

2. Spektroskopische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten in elektronisch angeregten Zuständen

Die Bestimmung von Dipolmomenten elektronisch angeregter Moleküle erfolgte bisher ausschließlich mit Hilfe spektroskopischer Messungen. Bei diesen Messungen wird das lokale elektrische Feld am Ort des Moleküls verändert und die Auswirkung auf das Spektrum des Moleküls untersucht.

Es werden folgende 3 Verfahren angewendet:

1. Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden in Lösungsmitteln mit verschiedener Dielektrizitätszahl D und Brechzahl n ;
2. Absorption und Emission von Lösungen in starken elektrischen Feldern;
3. Messungen des Stark-Effektes an Gasen oder Kristallen.

2.1. Verschiebung der Absorption- und Emissionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde von mehreren Autoren eingehend behandelt (7-22). Die Frequenzverschiebung wird zurückgeführt auf elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Frequenzverschiebungen, die von anderen Ursachen, z.B. Wasserstoffbrückenbindung, herrühren, werden durch passende Wahl des Lösungsmittels nach Möglichkeit ausgeschaltet.

Es soll in Anlehnung an die Arbeiten von Bilot und Kowski (14,15) eine Beziehung zwischen den dielektrischen Eigen-

schaften der Lösung und dem Dipolmoment des Moleküls im Grund- und Anregungszustand mit Hilfe einer Störungsrechnung 1.Ordnung abgeleitet werden. Die Ableitung stützt sich auf das Onsager-Modell (23) für flüssige Medien.

Die Umgebung des gelösten Moleküls wird als ein einheitliches Medium mit Dielektrizitätszahl D und Brechungsindex n betrachtet. Die Energieniveaus im Grund- und Anregungszustand sind jeweils aufgespalten in ein Gleichgewichts- und in ein Franck-Condon-Energieniveau. Im Gleichgewichtszustand ruft das Feld des Dipols μ_g in der Umgebung eine bestimmte Lage, Orientierung und Polarisation der Lösungsmittelmoleküle hervor. Bei der Anregung geht das Molekül so schnell in einen neuen Elektronenzustand mit dem Dipolmoment μ_a über, daß sich wegen der wesentlich größeren dielektrischen Relaxationszeit τ_R die Lage und die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle nicht ändert. Nur die Elektronenpolarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle kann der Zustandsänderung folgen.

Während der Fluoreszenzlebensdauer τ_F stellen sich die Lösungsmittelmoleküle im Feld des Dipols μ_a ein (da $\tau_F \gg \tau_R$). Die Emission geht also wiederum vom Gleichgewichtszustand aus und führt zum Franck-Condon-Grundzustand, da auch hier die Einstellung des Mediums nicht schnell genug folgen kann. Das Onsagersche Reaktionsfeld R des Lösungsmittels hat also für die 4 verschiedenen Niveaus 4 verschiedene Werte:

Grundzustand (g) angeregter Zustand (a)

Gleichgewichtszustand

$$R_g = R_{g(orr)} + R_{g(ind)}$$

$$R_a = R_{a(orr)} + R_{a(ind)}$$

(2.1.)

Franck-Condon-Zustand

$$R'_g = R_{a(orr)} + R_{g(ind)}$$

$$R'_a = R_{g(orr)} + R_{a(ind)}$$

$$\begin{aligned}
 R_{g(orr)} &= \frac{2\mu_g}{a^3} \cdot f(D') \\
 R_{g(ind)} &= \frac{2\mu_g}{a^3} \cdot f(n^2) & f(D') &= \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \\
 R_{a(orr)} &= \frac{2\mu_a}{a^3} \cdot f(D') \\
 R_{a(ind)} &= \frac{2\mu_a}{a^3} \cdot f(n^2) & f(n^2) &= \frac{n^2-1}{2n^2+1}
 \end{aligned} \quad (2.1.a)$$

$R_{g(orr)}$ durch Orientierungspolarisation hervorgerufenes Reaktionsfeld

$R_{g(ind)}$ durch induzierte Elektronen- und Atompolarisation hervorgerufenes Reaktionsfeld

a Onsagerscher Radius $\approx$ Molekülradius

Der Hamilton-Operator wird geschrieben:

$$\bar{H} = \bar{H}_0 - \bar{\mu} \cdot \bar{R}$$

$-\bar{\mu} \cdot \bar{R}$ ist die Energie der Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Dipolmoment $\bar{\mu}$ des gelösten Moleküls und dem Reaktionsfeld $\bar{R}$ des Lösungsmittels. $\bar{H}_0$ ist der Operator des ungestörten Moleküls im Gaszustand.

Die Matrixelemente des Hamilton-Operators sind:

$$H_{mk} = W_k^0 \delta_{mk} - \int \psi_m^* \bar{\mu} \cdot \bar{R} \psi_k dt \quad W_k^0 = \int \psi_m^* \bar{H}_0 \psi_k dt$$

Die ψ sind orthonormierte Elektronenfunktionen des ungestörten Moleküls im Gaszustand. Die Energiezustände des Moleküls sollen nicht entartet sein.

Die Energie des Zustandes ψ_m ergibt sich zu:

$$W_m = W_m^0 - \int \psi_m^* \bar{\mu} \cdot \bar{R} \psi_m dt$$

W_m^0 = Energie des ungestörten Zustandes

Mit den Reaktionsfeldern R aus den Gleichungen (2.1.)

erhalten wir für die Energien in den einzelnen Zuständen, wenn $\bar{\mu} \parallel \bar{R}$:

Grundzustand

angeregter Zustand

$$\begin{aligned}
 \text{Gleichgewichtszustand} \quad W_g &= W_g^0 - \mu_g \cdot R_g & W_a &= W_a^0 - \mu_a \cdot R_a \\
 \text{Franck-Condon-Zustand} \quad W_g' &= W_g^0 - \mu_g \cdot R_g' & W_a' &= W_a^0 - \mu_a \cdot R_a'
 \end{aligned} \quad (2.2.)$$

Für die Absorptionsbandenverschiebung ergibt sich aus (2.2.) und (2.1.a)

$$\begin{aligned} \hbar c \Delta \nu_A &= (W_a' - W_g') - (W_a^0 - W_g^0) = -\mu_a R_a' + \mu_g R_g = \\ &= -\mu_a \left(\frac{2\mu_g}{a^3} f(D) + \frac{2\mu_a}{a^3} f(n^2) \right) + \mu_g \left(\frac{2\mu_g}{a^3} f(D) + \frac{2\mu_g}{a^3} f(n^2) \right) \\ \hbar c \Delta \nu_A &= \frac{2}{a^3} \mu_g (\mu_g - \mu_a) \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) + \frac{2}{a^3} (\mu_g^2 - \mu_a^2) \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (2.3.) \end{aligned}$$

Gleichung (2.3.) kann in die vereinfachte Form gebracht werden:

$$\Delta \nu_A = C \cdot \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) + K \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (2.4.)$$

$$\text{mit } C = \frac{2}{\hbar c a^3} \mu_g (\mu_g - \mu_a) \quad K = \frac{2}{\hbar c a^3} (\mu_g^2 - \mu_a^2)$$

Mißt man für Lösungsmittel mit verschiedenen Dielektrizitätszahlen und verschiedenen Brechungsindices n die Frequenzverschiebung $\Delta \nu$, so kann man mit Hilfe einer Ausgleichs- und Näherungsrechnung die Konstanten K und C erhalten. Bei Kenntnis von μ_g ergibt sich aus ihnen μ_a .

Gleichung (2.4.) ist im wesentlichen identisch mit den Beziehungen, die von McRae (7) oder von Bilot und Kawski (14,15) abgeleitet wurden. Es wird in der vorstehenden Ableitung allerdings der Einfluß der Elektronenpolisierbarkeit des gelösten Moleküls auf das Reaktionsfeld vernachlässigt.

Auf eine Störungsrechnung 2. Ordnung wurde der Anschaulichkeit zuliebe bewußt verzichtet. Außerdem wird auch eine eingehendere Theorie, wie z.B. die von McRae (7), Bilot und Kawski (14,15), T. Abe (20-22) und N.G. Bakhshiev (16-19), immer nur eine Abschätzung des Dipolmomentes μ_a liefern können, da auch sie auf eine Berücksichtigung anderer Lösungsmiteleinflüsse, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindung, Bildung von Komplexen oder Exciplexen, verzichten müssen.

(Abschn. 2.1.)

Etwas zuverlässigere Ergebnisse erhält man, wenn man die Frequenzverschiebung $\Delta \nu_a$ der Absorption mit der Frequenzverschiebung $\Delta \nu_F$ der Emission vergleicht.

$\Delta \nu_F$ ergibt sich aus den Gleichungen (2.2.) und (2.1.a) analog wie Gleichung (2.3.).

$$\begin{aligned} h c \Delta \nu_F &= (W_a - W_g') - (W_a^0 - W_g^0) = -\mu_a R_a + \mu_g R_g' = \\ &= -\mu_a \left(\frac{2\mu_a}{a^3} f(D) + \frac{2\mu_a}{a^3} f(n^2) \right) + \mu_g \left(\frac{2\mu_g}{a^3} f(D) + \frac{2\mu_g}{a^3} f(n^2) \right) \\ h c \Delta \nu_F &= \frac{2}{a^3} \mu_a (\mu_g - \mu_a) \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) + \frac{2}{a^3} (\mu_g^2 - \mu_a^2) \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (2.3.a) \end{aligned}$$

In der gleichen Weise wie die Gleichungen (2.3.) und (2.3.a) erhält man für die Stokessche Verschiebung $\nu_A - \nu_F$ für ein gegebenes Lösungsmittel:

$$h c (\nu_A - \nu_F) = \frac{2}{a^3} (\mu_g - \mu_a)^2 \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \quad (2.5.)$$

Die Gleichung (2.5.) ist völlig identisch mit dem von McRae (7), dem von Bilot und Kowski (14,15) und dem von Lippert (9,10) erhaltenen Ergebnis, obwohl die Ableitungen jeweils unterschiedlich durchgeführt wurden.

Aus der Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden als Funktion des Lösungsmittels (Gleichungen 2.3. und 2.3.a) wurden die Dipolmomente zahlreicher Moleküle bestimmt. Für Moleküle mit sehr großen Dipolmomentänderungen (5-15 Db) liefern die Untersuchungen der Absorptionsbandenverschiebung relativ zuverlässige Ergebnisse (7,24,25). Für Moleküle mit mittleren oder gar kleinen Dipolmomentänderungen (1-5 Db) erhält man nur noch grobe Abschätzungen (8,18,19,20,21,22 und Kapitel 6).

Die Werte, die mit Hilfe der Stokesschen Verschiebung von Absorptions- und Emissionsbanden (Gleichung 2.5.) erhalten wurden, sind im allgemeinen zuverlässiger (9-22 und Kapitel 6).

Beide Verfahren sind beschränkt auf Molekülzustände, die durch Absorption erreicht bzw. durch Emission von Strahlung desaktiviert werden. Sie sind deshalb auf photo-

chemische Zwischenzustände und auf Triplettzustände nicht anwendbar.

Ein sehr interessantes Verfahren wurde von Knyazhanskii und Struykov (26) angewandt, um Dipolmomente von Molekülen im Triplettzustand zu bestimmen. Sie benutzten dazu die von Backstrom und Sandros (54) gemachte Feststellung, daß die Löschkonstante k der Phosphoreszenz von Diacetyl in Benzol um so mehr zunimmt, je weiter die Triplettenergie von Diacetyl E_{Td} über der Triplettenergie des jeweiligen Löschstoffes E_{Ta} liegt.

Mit Hilfe von Löschstoffen, deren Triplettenergien E_{Ta} aus Phosphoreszenzmessungen bekannt waren und deren Triplettenergien nahezu unabhängig vom Lösungsmittel waren, ermittelten Knyazhanskii und Struykov dann Eichkurven für Lösungsmittel mit verschiedenen DZ und Brechungsindex. Dazu wurden die Triplettenergiendes Löschstoffes E_{Ta} gegen die jeweiligen Löschkonstanten k aufgetragen. k erhielten sie aus der Stern-Volmer-Gleichung:

$$\frac{I_{od}}{I_{0d}} = 1 + k \tau_{od} c_a,$$

wobei $\tau_{od} = 1,8 \cdot 10^{-3}s$ die Triplettlebensdauer von Diacetyl in O_2 -freier Lösung, I_{0d} und I_{od} die Phosphoreszenzquantenausbeute mit bzw. ohne Löschstoff und c_a die Konzentration des Löschstoffes ist. Für jedes Lösungsmittel erhielten sie also eine Eichkurve. Sie bestimmten nun die Konstante k für die zu untersuchende löschende Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln und konnten aus den Eichkurven die zugehörigen Triplettenergien E_{Ta} entnehmen. Aus der Änderung der Triplettenergie in verschiedenen Lösungsmitteln erhielten sie ähnlich wie in Gleichung (2.5.) das Dipolmoment des Triplettzustandes.

Das Verfahren ist natürlich mit allen Schwächen der Theorie von Spektralverschiebungen in Abhängigkeit von Lösungsmitteln behaftet. Da aber die übrigen Verfahren zur Bestimmung von Dipolmomenten von Triplettzuständen (siehe Abschn. 2.3. und Kapitel 3) mit einem sehr beträchtlichen experimentellen Aufwand arbeiten, ist diese sehr einfache Methode eine wertvolle Ergänzung.

(Abschn. 2.2.1.)

2.2. Absorption und Emission von Lösungen in starken elektrischen Feldern

Legt man an eine Lösung von Molekülen mit permanentem Dipolmoment ein starkes elektrisches Feld ($> 2 \cdot 10^4$ V/cm) an, so kann man zwei Effekte beobachten:

1. Die von der Lösung ausgesandte Fluoreszenz ist teilweise polarisiert.
2. Die Absorptions- und Emissionsbanden werden in ihrer Wellenlänge verschoben.

Beide Effekte werden durch die partielle Ausrichtung der Moleküle im äußeren elektrischen Feld erklärt und sollen im folgenden näher untersucht werden.

2.2.1. Messung der Fluoreszenzpolarisation im starken elektrischen Feld

Gelöste Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment richten sich in einem starken elektrischen Feld partiell aus. Diese partielle Ausrichtung wird natürlich einen erhöhten Polarisationsgrad der Emission zur Folge haben. Dieser Effekt wurde von J. Czekalla elektrische Fluoreszenz-polarisation genannt und zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle angewandt (27,28).

Legt man ein elektrisches Feld in z-Richtung an eine Lösung, die mit unpolarisiertem Licht aus der x-Richtung bestrahlt wird, so ist der Polarisationsgrad der in y-Richtung emittierten Fluoreszenz:

$$P = (I_z - I_x) / (I_z + I_x) \quad (2.6.)$$

I_x, I_z Intensität des in x- bzw. z-Richtung polarisierten Lichtes.

Der Polarisationsgrad P ist abhängig von dem Quadrat der Feldstärke E_i und dem Winkel zwischen Übergangsmoment M und dem Dipolmoment μ_a des angeregten Moleküls.

$$P \sim \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \left(\frac{\mu_a}{kT} \right)^2 \cdot E_i^2 \quad (2.7.)$$

(Abschn. 2.2.1.)

Häufig liegt das Dipolmoment μ_a des angeregten Moleküls parallel zum Übergangsmoment M , d.h. es ist $\chi = 0$. Dann vereinfacht sich Gleichung (2.7.) zu

$$P \sim \left(\frac{\mu_a}{kT} \right)^2 E_i^2, \quad (2.8.)$$

und man erhält aus $P = f(E_i^2)$ das Dipolmoment μ_a des angeregten Zustandes. Das innere Feld E_i ist mit dem angelegten äußeren Feld durch den Faktor f_e verknüpft:

$$E_i = f_e E$$

f_e nimmt für verschiedene Modelle des Hohlraumes verschiedene Werte an (29) und liefert z.B. für das Lorentz-Feld $f_e = (D + 2) / 3$ (29). Auf die Bestimmung des Faktors f_e mit Hilfe eines geeigneten Modells muß besondere Sorgfalt verwendet werden. Für polare Lösungsmittel mit $D \gg 2$ kann f_e nicht mehr mit der nötigen Genauigkeit abgeschätzt werden.

Czekalla bestimmte mit dieser Methode die Dipolmomente verschiedener Moleküle in angeregten Zuständen und erhielt Werte von 12-27 Db. Die verwendete Apparatur erlaubte es, Polarisationsgrade von 10^{-3} zu messen. Es konnten Feldstärken von 150 kV/cm angelegt werden. Daraus ergibt sich als absolute Meßgrenze ein Dipolmoment von 8 Db im angeregten Zustand.

Das Verfahren ist somit beschränkt auf

- Moleküle mit sehr großen Dipolmomenten im Anregungszustand,
- Moleküle, die Fluoreszenz aussenden,
- Moleküle, die sich in sehr durchschlagsfesten unpolaren Lösungsmitteln lösen.

Das Verfahren wäre theoretisch auch anwendbar auf Moleküle, die in flüssiger Lösung Phosphoreszenz aussenden, doch machen vermutlich obige drei Einschränkungen eine Anwendung in diesen Fällen unmöglich.

(Abschn. 2.2.2.)

Tatsächlich hat sich die Methode bisher auch bei der Messung von Dipolmomenten im angeregten Singulettzustand kaum durchgesetzt. Sie wurde im wesentlichen nur von Czekalla (27,28,30) zur Bestimmung der Dipolmomente einiger substituierter Stilbene verwendet, die bereits im Grundzustand Dipolmomente von 6-8 D haben. Allerdings wurde das Verfahren schon von Czekalla selbst durch zusätzliche Messungen des elektrischen Dichroismus (siehe Abschn. 2.2.2.) weiterentwickelt (28). Von Czekalla und Liptay (31,36), von Labhart (32-35) und später besonders von Liptay (37-41) wurde die Theorie erweitert und zu einer eigenständigen Meßmethode ausgebaut (siehe Abschn. 2.2.2.).

2.2.2. Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld

In einem äußeren elektrischen Feld werden die gelösten Moleküle partiell ausgerichtet. Es wird deshalb natürliches Licht nach Durchlaufen dieser Lösung partiell polarisiert sein.

Grund- und Anregungszustand haben verschiedene Dipolmomente und verschiedene Polarisierbarkeiten. Ein starkes elektrisches Feld beeinflusst deshalb beide Zustände unterschiedlich und verschiebt die Absorptionsbande. Mißt man den relativen Intensitätsunterschied L_χ der Lösung mit und ohne Feld für linear polarisiertes Licht bekannter Schwingungsrichtung χ , so kann man Dipolmoment und Polarisierbarkeit des Moleküls im Grund- und Anregungszustand bestimmen.

L_χ ist gegeben durch:

$$L_\chi = - \frac{1}{2,303 D E_a^2} \cdot \frac{I_\chi - I_{\chi, E_a=0}}{I_{\chi, E_a=0}} \quad (2.9.)$$

D ist die optische Dichte der Lösung, E_a das außen angelegte Feld, I_χ die Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes, dessen Polarisationsrichtung einen Winkel χ mit der Feldrichtung bildet, und $I_{\chi, E_a=0}$ die gleiche Größe ohne Feld.

Diese L_χ - Werte hängen mit der Verschiebung der Absorptionsbanden in folgender Weise zusammen:

$$L_\chi = A + \frac{1}{15Ac} \left(\frac{d \ln \epsilon / \nu}{d \nu} \right)_{\nu_a} \cdot B + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon / \nu}{d \nu} \right)_{\nu_a} + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon / \nu}{d \nu^2} \right)_{\nu_a} \right] \cdot C \quad (2.10.)$$

h = Plancksches Wirkungsquantum

c = Lichtgeschwindigkeit

ϵ = Extinktionskoeffizient

ν = Wellenzahl

A, B und C sind Konstanten, die wie folgt definiert sind:

$$A = \frac{1}{3} D + \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) \cdot E \quad (2.10.a)$$

$$B = 5F + (3 \cos^2 \chi - 1) \cdot G \quad (2.10.b)$$

$$C = 5H + (3 \cos^2 \chi - 1) \cdot I \quad (2.10.c)$$

D, E, F, G, H und I sind wiederum gegeben durch:

$$D = \beta \tilde{R}^{(n)} + S^{(n)} \quad (2.10.d)$$

$$E = \beta^2 [3(\tilde{m} \cdot \tilde{\mu})^2 - \mu^2] + 3\beta(\alpha_m - \bar{\alpha}) - \beta(2\tilde{R}^{(n)} - 3\tilde{R}^{(2)})\tilde{\mu} - 2S^{(n)} + 3S^{(2)} \quad (2.10.e)$$

$$F = \beta(\tilde{\mu} \cdot \Delta \tilde{\mu}) + \frac{3}{2} \Delta \bar{\alpha} + \tilde{R}^{(n)} \Delta \tilde{\mu} \quad (2.10.f)$$

$$G = \beta [3(\tilde{m} \cdot \tilde{\mu})(\tilde{m} \cdot \Delta \tilde{\mu}) - (\tilde{\mu} \cdot \Delta \tilde{\mu})] + \frac{3}{2} (\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2} (2\tilde{R}^{(n)} - 3\tilde{R}^{(2)}) \Delta \tilde{\mu} \quad (2.10.g)$$

$$H = (\Delta \tilde{\mu})^2 \quad (2.10.h)$$

$$I = 3(\tilde{m} \cdot \Delta \tilde{\mu})^2 - (\Delta \mu)^2 \quad (2.10.i)$$

Hier ist $\beta = \frac{1}{kT}$, $\tilde{\mu}$ = Dipolmoment im Grundzustand, $\Delta \tilde{\mu}$ = Übergangsmoment, $\tilde{m}$ = Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmomentes, α_m = Polarisierbarkeit in Richtung von $\tilde{m}$, $\bar{\alpha}$ = mittlere Polarisierbarkeit, $\Delta \bar{\alpha}$ = Änderung der mittleren Polarisierbarkeit bei Anregung, $\Delta \alpha_m$ = Änderung der Polarisierbarkeit in Richtung $\tilde{m}$ bei Anregung. $\tilde{R}^{(n)}$, $\tilde{R}^{(2)}$ sind Vektoren, $S^{(n)}$ und $S^{(2)}$ Skalare, die sich aus Komponenten der

(Abschn. 2.2.2.)

Dipolmomente zusammensetzen. $\tilde{R}^{(1)}$, $\tilde{R}^{(2)}$, $\tilde{S}^{(1)}$, $\tilde{S}^{(2)}$ können bei der vorhandenen Meßgenauigkeit meist vernachlässigt werden.

Aus den gemessenen Intensitäten I_χ für verschiedene Polarisationswinkel χ mit und ohne Feld erhält man die I_χ -Werte. Aus den Absorptionsspektren ermittelt man die Ableitungen $\frac{d \ln \epsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}}$ und $\frac{d^2 \ln \epsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}^2}$. Mit Hilfe einer Ausgleichs- und Näherungsrechnung berechnet man für $\chi = 0^\circ, 54,7^\circ$ (entsprechend $3 \cos^2 \chi - 1 = 0$) und 90° die Werte von A, B und C und trägt sie als Funktionen von $(3 \cos^2 \chi - 1)$ auf. Aus dieser Auftragung erhält man D, E, F, G, H und I.

Man definiert eine Größe

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= \frac{3}{2} (5 L_{\chi=0^\circ} - 9 L_{\chi=54,7^\circ}). \\ \text{Ist } \vec{\mu} \parallel \Delta \vec{\mu} \text{ und } \vec{m} \parallel \vec{\mu}, & \text{ so folgt aus Gleichung (2.10. bis 2.10.i)} \\ \mathcal{J} &= 2\beta^2 \mu^2 + \frac{3}{2} \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - \frac{3}{2} \beta (2 \tilde{R}^{(1)} - \tilde{R}^{(2)}) \vec{\mu} - \frac{3}{2} (2 \tilde{S}^{(1)} - \tilde{S}^{(2)}) + \\ &+ \frac{3}{2 \hbar c} \left(\frac{d \ln \epsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} (\Delta \alpha_m - 3 \Delta \bar{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.11.)$$

Bei Auftragung von $\mathcal{J}$ gegen $\frac{d \ln \epsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}}$ erhält man $(\Delta \alpha_m - 3 \Delta \bar{\alpha})$. Für die 7 Größen μ , $\Delta \mu$, α , $\Delta \alpha$, α_m , $\Delta \alpha_m$, $\tilde{R}^{(1)}$ stehen also die 7 Gleichungen (2.10.d bis 2.10.i) und (2.11) zur Verfügung, so daß alle Größen aus den Meßergebnissen bestimmt werden können.

Sind $\Delta \vec{\mu}$, $\vec{\mu}$ und $\vec{m}$ nicht parallel, so müssen bei mehreren der Größen Abschätzungen gemacht werden, oder es sind bei großen Dipolmomentänderungen verschiedene Größen zu vernachlässigen. Häufig ist auch $\vec{\mu}$ und $\bar{\alpha}$ aus dielektrischen Messungen im Grundzustand bekannt. Die Methode der Dipolmomentbestimmung aus dem elektrischen Dichroismus ist mit Sicherheit die universellste und vermutlich auch die genaueste aller Methoden. Allerdings ist die Genauigkeit nur bei der Bestimmung von $\Delta \vec{\mu}$ befriedigend. Bei $\bar{\alpha}$, α_m , $\Delta \bar{\alpha}$ und $\Delta \alpha_m$ können ganz beträchtliche Fehler auftreten (vgl. Kapitel 6).

(Abschn. 2.3.)

Die größte Unsicherheit der Ergebnisse resultiert aus dem Fehler, mit dem f_e (29) behaftet ist. Das Verfahren erlaubt es, Dipolmomentänderungen von 1 Db noch relativ zuverlässig zu bestimmen (vgl. Kapitel 6). Die Methode ist nicht anwendbar auf die Bestimmung der Dipolmomente von Triplettzuständen, da wegen der verschwindend kleinen Extinktionskoeffizienten der ($S_0 \rightarrow T_1$)-Absorption $\left[\epsilon \approx 10^{-2} \frac{l}{\text{mol cm}} \cdot (42, 43)\right]$ eine Messung der Bandenverschiebung nicht möglich ist.

2.3. Messungen des Stark-Effektes in Gasen und an Kristallen

Ebenso wie die Dipolmomente von Molekülen im elektronischen Grundzustand mit Hilfe des Stark-Effektes bestimmt werden können, ist es möglich, auf diese Weise Dipolmomente von Molekülen in elektronischen Anregungszuständen zu ermitteln. Während allerdings im Grundzustand eine Messung der Aufspaltung von Rotationsübergängen in einem elektrischen Feld genügt, muß für die Bestimmung der Dipolmomente im angeregten Zustand die Störung der Rotationsfeinstruktur eines Elektronenüberganges durch ein elektrisches Feld untersucht werden. Diese Störung hängt vom Dipolmoment des Grund- und des Anregungszustandes ab.

Um die Methode anwenden zu können, muß das zu untersuchende Molekül eine auflösbare Rotationsfeinstruktur des elektronischen Überganges besitzen. Deswegen ist das Verfahren auf diatomare oder ganz einfache mehratomige Moleküle beschränkt. Besonders einfach ist die Theorie für Moleküle mit der Gestalt eines symmetrischen Kreisels, wie z.B. Formaldehyd.

Die Stark-Energie 1.Ordnung ist in diesem Fall gegeben durch (44):

$$W_1(M) = -\mu E K M / J(J+1) \quad (2.12.)$$

(Abschn. 2.3.)

Dabei ist $\vec{\mu}$ das Dipolmoment des Moleküls, E das äußere Feld, J die Quantenzahl des gesamten Drehimpulses, K und M sind die Komponenten des gesamten Drehimpulses längs der Kreiselachse und längs der Richtung des elektrischen Feldes.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes verursacht eine Differenz $W^a - W^g$ zwischen den Stark-Energien des angeregten und des Grundzustandes, die sich dem feldfreien Übergang überlagert. Zusätzlich zu den Auswahlregeln, die auch ohne äußeres Feld für J und K gelten, gibt es in Anwesenheit eines elektrischen Feldes eine Auswahlregel für M : $M = 0$ für parallele Polarisierung und $M = \pm 1$ für senkrechte Polarisierung. ΔJ kann $= 0$ oder ± 1 sein.

Für die Frequenzaufspaltung auf Grund des Stark-Effektes erhält man für $\Delta J = \pm 1$ (45):

$$\Delta \nu = 2 \left| W_1^a(M^a) - W_1^g(M^g) \right| \quad (2.13.)$$

Mit Gleichung (2.12.) ergibt sich dann:

$$\Delta \nu = 2 \left| \frac{\mu_a E K^a M^a}{J_a(J_a+1)} - \frac{\mu_g E K^g M^g}{J_g(J_g+1)} \right| \quad \text{und daraus}$$

$$\mu_a = \mu_g \frac{K^g M^g}{K^a M^a} \cdot \frac{J_a(J_a+1)}{J_g(J_g+1)} \pm \frac{J_a(J_a+1)}{2 E K^a M^a} \Delta \nu \quad (2.14.)$$

Für $\Delta J = 0$ folgt entsprechend:

$$\mu_a = \mu_g \frac{K^g}{K^a} \pm \frac{J(J+1)}{2 E M^a K^a} \Delta \nu \quad (2.14.a)$$

Aus Gleichung (2.14.) bzw. (2.14.a) kann also nach Identifizierung der Übergänge das Dipolmoment μ_a aus dem Grunddipolmoment μ_g , der Frequenzspaltung $\Delta \nu$ und der Feldstärke E berechnet werden.

Nach diesem Verfahren wurden von Freeman und Klemperer (45,46,47,48) die Dipolmomente von gasförmigem Formaldehyd und Propynal im 1.angeregten Singulettzustand gemessen.

Röeggen (49) schlug zur Bestimmung von sehr kleinen Dipolmomenten eine Methode vor, die auf einem kombinierten Stark-Zeeman-Effekt beruht. Allerdings liegen zu dieser Methode noch keine experimentellen Ergebnisse vor.

Ein etwas modifiziertes Verfahren wurde von Dows und Buckingham (50) vorgeschlagen. Sie untersuchten die Wirkung eines Wechselhochspannungsfeldes auf die Übergangswahrscheinlichkeiten von Elektronenübergängen.

Ramsay und Buckingham (51), Bridge et al. (52) wendeten dieses Verfahren auf diatomare Moleküle an.

Carrington et al. (53) bestimmten die Dipolmomente von diatomaren freien Radikalen in der Gasphase im Grund- und elektronischen Anregungszustand aus der Wirkung eines hochfrequenten elektrischen Feldes auf das Elektronen-Resonanzspektrum.

Hochstrasser et al. (55) führten Messungen des Stark-Effektes an Molekülkristallen durch. Dabei können die zu untersuchenden Moleküle entweder selbst den Kristall bilden (55) oder als Gastmolekül in andere Kristalle eingebaut werden (56,57). Eine eingehende Theorie dazu wurde von Hochstrasser und Lin (58) entwickelt, die auch besonders auf Triplettzustände eingingen. Der wesentliche Unterschied zwischen Messungen des Stark-Effektes im Gaszustand und im Kristall ist der, daß das Feld am Ort des zu untersuchenden Moleküls im Kristall nicht gleich ist dem außen angelegten Feld, wie das im Gaszustand der Fall ist.

Es muß also die Kristallstruktur bei der Berechnung des inneren Feldes berücksichtigt werden.

Der eigentliche Vorteil dieser Methode ist, daß sie auch auf Triplettzustände anzuwenden ist (57), da im Kristall die Triplettzustände spektroskopisch untersucht werden können.

Hochstrasser (57) leitete für den Zusammenhang zwischen Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ und der Aufspaltung E_i im elektrischen Feld E^0 am Ort des Moleküls folgende Beziehung ab:

$$E_i = -E^0 \cdot |\Delta\mu| \cdot (l_i + m_i + n_i)$$

l_i , m_i , n_i beschreiben die Orientierung des Dipols des i -ten Moleküls in der Einheitszelle mit den Koordinaten l , m , n .

(Abschn. 3.)

Mit dieser Methode konnten Hochstrasser und Noe das Dipolmoment des Benzophenon (57), des 4,4'-Dichlorbenzophenon (59) und des Phenantren (63) sowohl im 1.angeregten Singulett- als auch im 1.Triplettzustand messen. Braun et al. (60), Sheng und Hanson (61) und Buckingham et al. (62) bestimmten die Dipolmomente des Triplett und des 1.angeregten Singulett von 1,3-Diazaazulen, 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd und Formaldehyd.

Trotz dieser Erfolge ist das Verfahren beschränkt auf Moleküle, die Kristalle mit bekannter Struktur bilden oder als Gast in andere Kristalle mit eindeutig festgelegter Orientierung eingebaut werden. Zudem ist der experimentelle Aufwand mit Abstand der größte bei allen bisher angewandten Methoden. Das Molekül muß in einen möglichst reinen Kristall eingebaut werden, und seine Linienaufspaltung muß mit höchster spektraler Auflösung bei 4,2 K gemessen werden.

Allerdings sind die dann erhaltenen Ergebnisse recht zuverlässig, auch wenn die auftretenden Dipolmomentänderungen < 1 Db sind.

3. Messungen der Dielektrizitätszahl (DZ) von Lösungen zur Bestimmung von Dipolmomenten elektronisch angeregter Zustände

Die Dipolmomente von Molekülen im Grundzustand werden hauptsächlich durch Messungen der DZ von Lösungen dieser Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln bestimmt.

Solche Messungen wurden jedoch zur Ermittlung der Dipolmomente elektronisch angeregter Moleküle bisher nicht verwendet. Es wurden von uns allerdings Messungen der Dipolmomente kurzlebiger photochemischer Zwischenprodukte durch-

geführt (5,6), die darauf hinwiesen, daß durch DZ-Messungen die Dipolmomente auch von elektronisch angeregten Molekülen bestimmt werden können.

3. 1. Theorie

Für die Mischpolarisation P einer Lösung gilt nämlich:

$$P = \frac{\sum_j x_j M_j}{\varrho_L} \cdot \frac{D-1}{D+2} = \frac{4}{3} \pi N_L \sum_j x_j \left(\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3kT} \right) \quad (3.1.)$$

ϱ_L = Dichte der Lösung,

D = Dielektrizitätszahl,

N_L = Loschmidtsche Zahl,

α = Polarisierbarkeit,

μ = Dipolmoment

Bei verdünnten Lösungen mit $c < 10^{-1}$ Mol/l ist

$x_S M_S \ll x_{LM} M_{LM}$ (x_S bzw. x_{LM} = Molenbrüche von Substanz bzw. Lösungsmittel und M_S bzw. M_{LM} = Molekulargewicht von Substanz bzw. Lösungsmittel) und kann vernachlässigt werden:

$$P = \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \cdot \frac{D-1}{D+2} = \frac{4}{3} \pi N_L \sum_j x_j \left(\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3kT} \right) \quad (3.2.)$$

Die Mischpolarisation setzt sich zusammen aus der Polarisation P_{LM} des Lösungsmittels, die bei Anregung der gelösten Stoffe konstant bleiben soll, und aus der Polarisation P_j der gelösten Stoffe:

$$\begin{aligned} P &= \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \cdot \frac{D-1}{D+2} = x_{LM} P_{LM} + \sum_j x_j P_j = \\ &= P_{LM} + \frac{4}{3} \pi N_L \sum_j x_j \left(\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3kT} \right), \text{ da } x_{LM} \approx 1. \end{aligned} \quad (3.3.)$$

Besteht die Lösung aus einer Sorte von gelösten Molekülen, von denen ein Teil elektronisch angeregt wurde, so gilt:

$$P = \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \cdot \frac{D-1}{D+2} =$$

$$= P_{LM} + \frac{4}{3} \pi N_L \left[x_a \left(\alpha_a + \frac{\mu_a^2}{3kT} \right) + x_g \left(\alpha_g + \frac{\mu_g^2}{3kT} \right) \right] \quad (3.4.)$$

Für die anfänglich vorliegende Lösung ohne elektronisch angeregte Moleküle gilt:

$$P^0 = \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \cdot \frac{D^0-1}{D^0+2} =$$

$$= P_{LM} + \frac{4}{3} \pi N_L \cdot x_g^0 \left(\alpha_g + \frac{\mu_g^2}{3kT} \right) \quad (3.5.)$$

$x_g^0 = x_a + x_g$ ist der Molenbruch der eingewogenen Substanz.

Die Polarisationsänderung bei Anregung ergibt sich aus (3.4.) und (3.5.) zu:

$$P - P^0 = \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \left(\frac{D-1}{D+2} - \frac{D^0-1}{D^0+2} \right) = \frac{4}{3} \pi N_L \left[x_a \left(\alpha_a + \frac{\mu_a^2}{3kT} \right) + (x_g - x_g^0) \left(\alpha_g + \frac{\mu_g^2}{3kT} \right) \right]$$

Mit $x_g - x_g^0 = -x_a$ und $D - D^0 = \Delta D$ erhält man für $P - P^0$:

$$P - P^0 = \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \cdot \frac{3\Delta D}{D^0{}^2 + 4D^0 + D^0\Delta D + 2\Delta D + 4} = \frac{4}{3} \pi N_L x_a \left[(\alpha_a - \alpha_g) + \frac{\mu_a^2 - \mu_g^2}{3kT} \right] \quad (3.6.)$$

Da $\Delta D \ll D^0$ ist, folgt:

$$P - P^0 = \frac{x_{LM} M_{LM}}{\varrho_{LM}} \cdot \frac{3\Delta D}{(D^0+2)^2} = \frac{4}{3} \pi N_L x_a \left[(\alpha_a - \alpha_g) + \frac{\mu_a^2 - \mu_g^2}{3kT} \right] \quad (3.7.)$$

Für die relative DZ-Änderung erhält man also:

$$\frac{\Delta D}{D^0} = \frac{4\pi N_{LM}}{9 \chi_{LM} M_{LM}} \cdot \frac{(D^0 + 2)^2}{D^0} \chi_a \left[(\alpha_a - \alpha_g) + \frac{\mu_a^2 - \mu_g^2}{3kT} \right].$$

Da $\chi_{LM} \approx 1$, $\rho_{LM} = \frac{M_{LM}}{V_{LM}}$ und $\frac{\chi_a}{V_{LM}} \approx \frac{n_a}{n_{LM} V_{LM}} = \frac{n_a}{V} = c_a \cdot 10^{-3}$ (mit c_a in Mol/l),

folgt schließlich

$$\frac{\Delta D}{D^0} = \frac{4}{9} \pi N_L \frac{(D^0 + 2)^2}{D^0} \cdot 10^{-3} c_a \left[(\alpha_a - \alpha_g) + \frac{\mu_a^2 - \mu_g^2}{3kT} \right] \quad (3.8.)$$

n_a Molzahl der angeregten Moleküle

n_{LM} Molzahl des Lösungsmittels

V_{LM} Molvolumen

Mißt man entweder die Temperaturabhängigkeit von $\Delta D/D^0$ oder vernachlässigt man $(\alpha_a - \alpha_g)$ gegen $(\mu_a^2 - \mu_g^2) / 3kT$ (bei einer Dipolmomentänderung von 2 auf 4 Db ist $(\mu_a^2 - \mu_g^2) / 3kT = 1,3 \cdot 10^{-22}$ cgs-E., während $\alpha_a - \alpha_g \approx 10^{-24} - 10^{-23}$ cgs-Einheiten ist; siehe Kapitel 6), so kann man aus Gleichung (3.8.) durch Messung der DZ-Änderung der Lösung bei elektronischer Anregung der gelösten Moleküle das Dipolmoment μ_a des angeregten Zustandes bestimmen.

3. 2. Abschätzung des zu erwarten Effektes

Ein Lichtblitz von 300 nm Wellenlänge und einer Energie von 5 mWs liefert eine Photonenmenge von etwa $1,3 \times 10^{-8}$ Einstein. In einer Lösung von Benzophenon in Cyclohexan, in der die gesamte Energie absorbiert wird, können damit (bei einer Quantenausbeute von 1) $1,3 \times 10^{-8}$ Mole in den Triplettzustand angeregt werden. In einer Meßzelle mit dem Volumen von 0,04 ml erhält man also eine Konzentration von 3×10^{-4} Mol/l. Nimmt man die Werte $\mu_g = 2,98$ Db und

(Abschn. 3. 2.)

$\mu_a = 1,79$ D von Hochstrasser (57), so erhält man bei Zimmertemperatur und vernachlässigtem ($\alpha_a - \alpha_g$) eine relative DZ-Änderung von $\Delta D/D^0 = 10^{-4}$.

Die Lebensdauer von Benzophenon und vielen anderen organischen Molekülen in sauerstofffreier Lösung bei Zimmertemperatur liegt zwischen $1 \mu s$ und $1 ms$, vorausgesetzt, daß Triplett-Triplett-Löschung vernachlässigbar ist.

Um aus der DZ-Änderung der Lösung das Dipolmoment des Triplettzustandes bestimmen zu können, muß unter obigen Annahmen eine Nachweisempfindlichkeit der DZ von mindestens 10^{-4} bei einer Zeitauflösung von $1 \mu s$ erreicht werden.

Wird die gesamte Energie des Lichtblitzes in Wärme umgesetzt, so absorbiert die Lösung $5 mWs = 1,2 \cdot 10^{-3} cal$. Diese $1,2 \cdot 10^{-3} cal$ erwärmen ein Volumen von $0,04 ml$ Cyclohexan um etwa $4 \cdot 10^{-2} K$ ($c_p = 0,43 \frac{cal}{g}$) (64). Bei einem $\Delta D/\Delta T = 1,58 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (64) ergibt sich also eine DZ-Änderung von $7 \cdot 10^{-5}$ bzw. ein $\Delta D/D^0$ von $3 \cdot 10^{-5}$.

Der Temperatureffekt ist also klein gegen den eigentlichen Meßeffect. Da er zusätzlich eine völlig andere Abklingkonstante (etwa $0,1 s$; siehe Kapitel 6) hat, kann er vernachlässigt werden.

Das Verfahren ist nur dann auf elektronisch angeregte Moleküle anwendbar, wenn sich während der Lebensdauer τ_a des angeregten Zustandes ein Gleichgewicht mit der Umgebung einstellt. Das veränderte Dipolmoment μ_a im Anregungszustand muß während der Lebensdauer τ_a auch zu einer Veränderung der DZ führen. Die dielektrische Relaxationszeit τ_R von Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan usw. mit Viskositäten von etwa 10^{-2} Poise liegt in der Größenordnung von $10^{-10} s$, d.h. sie ist kleiner als die Lebensdauer von Singulettzuständen ($\approx 10^{-8} - 10^{-9} s$) und wesentlich kleiner als die Lebensdauern von Triplettzuständen in flüssiger O_2 -freier Lösung ($> 10^{-6} s$).

Die Polarisierung der Lösungsmittel stellt sich also während der Lebensdauer τ_a des angeregten Zustandes nach

Maßgabe des Dipolmomentes μ_a (und der Polarisierbarkeit) des angeregten Zustandes ein und ist damit nach Gleichung (3.8.) ein Maß für das Dipolmoment μ_a .

Durch die besondere Konstruktion der Meßzelle bedingt (siehe Abschn. 4.2.5.), kann neben der Triplet-Triplett-Löschung auch noch eine Löschung der Triplets an der Metallelektrode stattfinden.

Der Diffusionskoeffizient D in Flüssigkeiten ist von der Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Moleküle können also während der Lebensdauer von 10^{-3} s im Mittel einen Weg von höchstens $\sqrt{x^2} = \sqrt{2 D \cdot t} = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ zurücklegen. Der Plattenabstand beträgt 10^{-2} cm , so daß selbst bei einer Lebensdauer der Tripletzustände von 10^{-3} s nur ein sehr kleiner Teil der angeregten Moleküle an die Metallflächen diffundieren kann, um dort gelöscht zu werden.

Die Löschung der Triplets an den Metallelektroden kann also gegenüber der Triplet-Triplett-Löschung vernachlässigt werden.

Wenn auch bei den theoretischen Betrachtungen jeweils alle elektronisch angeregten Zustände sowie photochemischen Zwischenprodukte mit eingeschlossen sind, so wurden doch in der Praxis keine Anstrengungen unternommen, die Zeitauflösung der Apparatur so weit zu verbessern, daß sie kleiner ist als die Lebensdauer der Singulettzustände. Die Dipolmomente von angeregten Singulettzuständen können mit den in Kapitel 2 geschilderten Verfahren einfacher und genauer bestimmt werden. Die Lebensdauer des angeregten Singulettzustandes von Pyren ($\approx 0,5 \mu\text{s}$), die die längste bisher gemessene Lebensdauer von S_1 -Zuständen ist, liegt allerdings gerade noch außerhalb der Zeitauflösung der Apparatur von $1 \mu\text{s}$. In Kapitel 6 wird dennoch die Abschätzung eines Dipolmomentes im 1. angeregten Singulettzustand von N-Phenol-Pyridinium-Betain durchgeführt, obwohl die Lebensdauer τ_F des angeregten Zustandes wesentlich kleiner ist als die Zeitauflösung der Apparatur.

(Abschn. 4.1.)

4. Beschreibung der verwendeten Apparatur zur Bestimmung von Dipolmomenten elektronisch angeregter Molekülzustände und photochemischer Zwischenprodukte

Die Meßanordnung lehnt sich im Prinzip an die in (6) beschriebene Apparatur an, ist allerdings in fast allen Details geändert und verbessert.

4.1. Wirkungsweise

Die Wirkungsweise der Apparatur soll an Hand des Blockschaltbildes (Abbildung 1) erläutert werden:

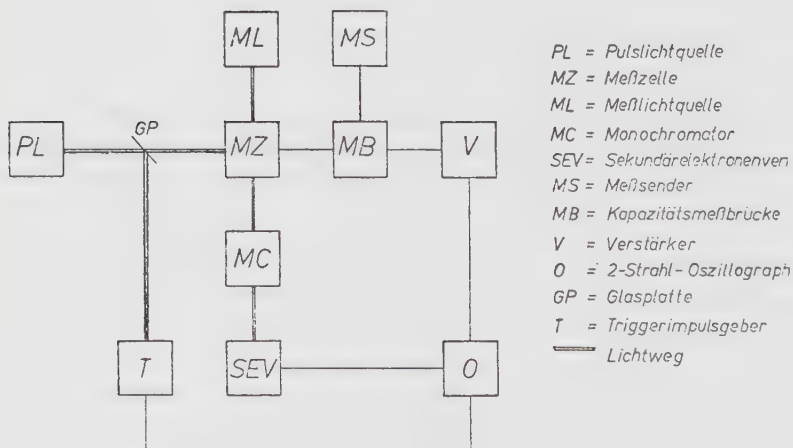


Abb. 1. Prinzip der Meßapparatur.

Die Lösung befand sich in der als Plattenkondensator ausgebildeten Meßzelle (MZ). Mit Hilfe des Meißenders (MS) wurde die Meßbrücke (MB) gespeist. Sie wurde so abgeglichen, daß ohne Anregung der Moleküle in der Meßzelle keine Brückenspannung am Ausgang lag. Mit Hilfe der

Pulslichtquelle (PL) wurden nun die Moleküle im Meßkondensator MZ elektronisch angeregt. Die Lösung in der Meßzelle MZ änderte ihre DZ und damit der Kondensator seine Kapazität. Die Brücke wurde dadurch verstimmt und am Ausgang der Brücke lag eine von Null verschiedene Spannung. Diese Spannung wurde mit Hilfe des Verstärkers V verstärkt und auf dem Oszillographen O aufgezeichnet. Die Besetzung der angeregten Singulett- und Triplettzustände wurde mit Hilfe des Meßlichtes ML, des Monochromators MC und des Sekundärelektronenvervielfachers SEV durch ($S_1 \rightarrow S_n$) - bzw. ($T_1 \rightarrow T_n$) - Absorption (65,66) spektroskopisch verfolgt und ebenfalls auf dem Oszillographen aufgezeichnet. Die Konzentration c_a der angeregten Moleküle konnte entweder bei bekannten ($S_1 \rightarrow S_n$) - bzw. ($T_1 \rightarrow T_n$) -Extinktionskoeffizienten aus der spektroskopischen Messung bestimmt oder bei bekannter Quantenausbeute der S_1 - bzw. T_1 -Bildung aus der eingestrahlten Energie der Pulslichtquelle PL errechnet werden.

Aus der Konzentration c_a und der DZ-Änderung, die an der Meßbrücke gemessen wurde, konnte man mit Gleichung (3.8.)

$\mu_a^2 - \mu_g^2$ ermitteln.

Wird die DZ-Änderung der Meßzelle durch die Änderung des Dipolmoments im angeregten Zustand verursacht, so müssen DZ-Signal und optisches Signal den gleichen Zeitverlauf haben.

(Abschn. 4.2.1.1.)

4.2. Nähere Angaben über die einzelnen Teile der Apparatur

4.2.1. Pulslichtquelle zur elektronischen Anregung
der Moleküle

Es standen 3 verschiedene Lichtquellen zur Verfügung:

- a) Rubinlaser mit und ohne Frequenzverdopplung,
- b) durchstimmbarer Farbstofflaser,
- c) Xenon-Blitzlampe

4.2.1.1. Rubinlaser

Mit Hilfe eines bereits vorhandenen ($3'' \times 1/4''$)-Rubins (Verneuil-Qualität, Mantelfläche aufgeraut) wurde ein Laser mit passivem Q-switch (Phthalocyanin in Acetonitril) aufgebaut. Der Rubin wurde in einem zylinder-elliptischen, dielektrisch beschichteten Glasreflektor der Firma Schott gepumpt. Der Rubin lag längs der einen Brennachse, in der anderen Achse war eine Xenon-Blitzlampe angeordnet. Die Xenon-Blitzlampe wurde aus einer Kondensatorbatterie (Firma Hydra) von $8 \times 10 \mu\text{F}$ und 2 kV gespeist, so daß eine Höchstenergie von 1600 Ws zum Pumpen zur Verfügung stand. Die Blitzlampe wurde mit Hilfe eines in Reihe geschalteten Transformators (TR 132 A der Firma EG & G) gezündet.

Die Endspiegel waren ein dielektrisch beschichteter Spiegel mit 100% und ein doppeltes Saphir-Etalon mit zusammen 55% Reflexionsvermögen. Die Phthalocyaninlösung befand sich in einer Küvette mit planparallelen Platten und der Schichtdicke 1 mm. Die Konzentration der Lösung wurde auf die jeweilige Ausgangsleistung eingestellt.

In dieser Anordnung hatte der Laser eine Pumpschwellenergie von 360 Ws im Normalbetrieb ohne Q-switch. Das entspricht etwa den Werten, die bei kommerziellen Lasern

(Abschn. 4.2.1.1.)

mit ähnlichen Pumpreflektoren erzielt werden. Röss (67) erreichte 150 Ws Schwellenergie, allerdings mit einem saphirummantelten Rubin bester Qualität in einem Rotationsellipsoid gepumpt.

Die maximale Ausgangsenergie des verwendeten Lasers bei 1600 Ws Pumpenergie betrug ohne passiven Q-switch 2 Ws, mit Q-switch 0,2 Ws bei einer Pulslänge von 30 ns, so daß eine Spitzenleistung von etwa 7 MW zur Verfügung stand. Die Werte entsprechen denen, die für kommerzielle Laser angegeben werden.

Da es nur wenige organische Substanzen gibt, die im Wellenlängenbereich des Rubinlasers (694 nm) absorbieren, wurde der Laserausgang mit Hilfe eines Ammoniumdihydrogenphosphat-Kristalles von 15 mm Länge der Firma Korak frequenzverdoppelt. Die Ausgangsenergie bei 347 nm betrug bei einer Eingangsenergie von 200 mWs etwa 1 mWs. Das entspricht einer Konversionsrate von 0,5 %. Von Vanyukov et al. (68) wird zwar über wesentlich höhere Konversionsraten von maximal 40 % berichtet, doch können die dabei notwendigen Strahlqualitäten (50 Bogen Sekunden Divergenz, Einzelmodebetrieb, 300 MW/cm² Leistungsdichte) nur mit Rubinen höchster Qualität und auch dann nur mit einer beträchtlichen Einbuße an Eingangsenergie erzielt werden. Außerdem wurde in (68) ein ADP-Kristall von 50 mm Länge verwendet.

Bei kommerziellen Lasern wird bei einer Leistungsdichte von 100 MW/cm² und einer Kristalllänge von 15 mm eine Konversionsrate von etwa 5 % angegeben.

Mit der von uns erzielbaren Leistungsdichte von etwa 10 MW/cm², der relativ schlechten Rubinqualität und der ADP-Kristalllänge von 15 mm ist also kaum mehr als die erreichten 0,5 % Konversionsrate zu erwarten.

Mit der zur Verfügung stehenden Energie von 1 mWs konnte bei einer Quantenausbeute von 1 eine Konzentration von $c_a = 6 \times 10^{-5}$ Mol/l an angeregten Molekülen in der Zelle

(Abschn. 4.2.1.2.)

erreicht werden. Bei einer Nachweisempfindlichkeit von $\Delta D/D^0 = 5 \times 10^{-5}$ könnte damit noch eine Dipolmomentänderung von wenigstens 3,7 Db gemessen werden.

Die beträchtliche Störung, die durch den 30-kV-Zündimpuls der Blitzlampe ausgesandt wurde, spielte wegen der besonderen Triggerart des Rubinlasers praktisch keine Rolle (siehe Abschnitt 4.2.4.).

4.2.1.2. Farbstofflaser

Als Pulslichtquelle mit kurzen Pulszeiten und breitem Spektralbereich stand ein Farbstofflaser der Firma Phase-R-Corporation zur Verfügung. Die Pulsdauer betrug etwa $1 \mu s$, die maximale Ausgangsenergie bei 460 nm etwa 54 mWs. Vom Hersteller werden etwa 70 mWs als maximale Ausgangsenergie angegeben, doch muß dabei ein Endspiegel von 99% Reflexionsvermögen verwendet werden. Der uns mitgelieferte Endspiegel war ein aluminiumbedampfter Breitbandspiegel von höchstens 95% Reflexion.

Die Ausgangsenergien, die mit p-Quaterphenyl bei 386 nm und mit p-Terphenyl bei 343 nm erzielt werden konnten, lagen mit 3 mWs bzw. 1,5 mWs ganz deutlich unter denen, die vom Hersteller mit 15 mWs bzw. 5,5 mWs angegeben wurden, obwohl die Farbstoffe zur Nachreinigung im Vakuum sublimiert und in Dimethylformamid (Uvasol) gelöst wurden. Die starke Reduzierung der Ausgangsenergie kann 3 Gründe haben:

- Die Anstiegszeit der Pumpblitzlampe war mit 300-400 ns zu lang. Von Furumoto et al. (69), Yanait et al. (70) und Maeda et al. (71) werden Anstiegszeiten von 40-50 ns angegeben.
- Die mitgelieferten Laserspiegel hatten nicht das optimale Reflexionsvermögen im relevanten Wellenlängenbereich.

Die maximale Pumpenergie von 50 Ws lag nur wenig über der Schwellpumpenergie von 35-42 Ws. Nach Furumoto (69) ist erst bei Pumpenergien, die ein Mehrfaches der Schwellpumpenergie betragen, eine größere Ausgangsenergie zu erhalten.

Der Farbstofflaser lieferte in einem wesentlich größeren Wellenlängenbereich als der Rubinlaser Lichtpulse. Die Verlängerung der Pulsdauer gegenüber dem Rubinlaser von 30 ns auf 1 μ s kann allerdings wegen der Triplet-Triplett-Löschung zu einer Einschränkung des Anwendungsbereiches führen (siehe Abschnitt (6.4.5.)).

Die Wellenlänge des frequenzverdoppelten Rubinlasers beträgt 347 nm, die kürzeste mit dem Farbstofflaser erreichbare Wellenlänge 340 nm. Kürzere Wellenlängen bei Pulsenergien von einigen mWs sind nur mit Stickstofflasern (337 nm) oder Neodymlasern mit Frequenzvervierfachung (256 nm) zu erreichen. Beide Lasersysteme kosten ein Mehrfaches des verwendeten Farbstofflasers. Aus der Beschränkung auf Wellenlängen, die größer als 340 nm sind, ergibt sich eine ganz wesentliche Eingrenzung der Anwendbarkeit der verwendeten Apparatur.

Beim Farbstofflaser trat der Zündimpuls gleichzeitig mit dem Laserimpuls auf. Die Störung durch den Zündimpuls ist aber aus 2 Gründen kleiner als beim Rubinlaser:

- Der Farbstofflaser wurde mit einer abgeschirmten Funkenstrecke gezündet, die eine sehr kleine Induktivität hat.
- Funkenstrecke und Blitzlampe lagen in einer Achse, in deren Verlängerung die Meßzelle lag. In dieser Richtung strahlte die Funkenstrecke praktisch keine elektromagnetische Energie ab.

Insgesamt dauerte die Störung etwa 1 μ s und war damit so lang wie die Zeitauflösung der Apparatur (siehe Abschnitt 4.2.2.).

(Abschn.4.2.1.3./4.2.2.)

4.2.1.3. Xenon-Blitzlampe

Als Anregungslichtquelle mit hoher Energie im gesamten sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich stand die Xenon-Blitzlampe des Rubinlasers zur Verfügung. Die Xenon-Blitzlampe lag längs der großen Achse eines Rotationsellipsoids aus hochglanzpoliertem Aluminium. Die Mitte der Lampe befand sich in einem Brennpunkt des Rotationsellipsoids. Am gegenüberliegenden Durchstoßpunkt der großen Achse durch das Ellipsoid war eine Öffnung von 20 mm Durchmesser freigelassen, vor der sich die Meßzelle befand. Durch Messungen mit einer Thermosäule wurde gezeigt, daß diese Anordnung die höchste Energieausbeute ergab. Die Blitzlampe hatte eine Pulsdauer von 0,5 ms. Infolge der großen Ströme ($\approx 10^3$ A), die durch den Zündtransformator und die Blitzlampe flossen, klang die Störung der Meßbrücke erst nach einigen Millisekunden ab. Die Zeitauflösung war deshalb mit dieser Lichtquelle nur 10 ms. Die maximale Energie im Wellenlängenbereich von 250-400 nm betrug etwa 0,1 Ws.

4.2.2. Meßanordnung zur Bestimmung der Änderung der Kapazität eines als Meßzelle ausgebildeten Plattenkondensators

Die photochemische Anregung der Moleküle, die durch die Pulslichtquelle erzeugt wurde, rief eine Kapazitätsänderung der Meßzelle hervor. Die Kapazitätsänderung wurde mit Hilfe einer Meßbrücke (Wayne Kerr VHF Admittance Bridge B 801 B) bestimmt. Die Brücke wurde durch einen Meßsender (Rhode & Schwarz Typ SMLR-BN 41001) gespeist und das erhaltene Signal mit zwei hintereinander geschalteten Resonanzverstärkern (Typ LV 1 VEB Werk für Fernmeldewesen) verstärkt und auf dem Zweistrahl-Oszillographen (Typ 556 Tektronix mit 2 Einschüben 1A5) aufgezeichnet.

(Abschn. 4.2.3.)

Die DZ-Meßanordnung hatte eine relative Empfindlichkeit von $\Delta C/C = 5 \times 10^{-5}$. Eine Verbesserung der Empfindlichkeit ist wegen der auftretenden Störungen (elektronische Störung, Wärmeausdehnung, Temperaturabhängigkeit der DZ, Stoßwellen, mechanische Erschütterungen) nur sehr schwierig durchführbar. Denkbar wäre höchstens eine wesentliche Verbesserung der Empfindlichkeit bei stationärer Bestrahlung der Meßlösung. In diesem Falle könnten vielleicht höchstempfindliche Kapazitätsmessungen, wie sie z.B. von Harris-Lowe und Smee (72) beschrieben wurden, angewendet werden. Allerdings wäre bei stationärer Bestrahlung der Lösung eine Messung der ($S_I \rightarrow S_N$)- bzw. ($T_I \rightarrow T_N$)-Absorption wegen der verschwindend geringen S_I - bzw. T_I -Konzentrationen nicht mehr möglich, so daß ein wesentlicher Vorteil unserer Methode verloren ginge.

Die Zeitauflösung der Apparatur ist etwa $1 \mu s$ und wird durch die Bandbreite der verwendeten Verstärker bestimmt. Eine Verbesserung der Zeitauflösung wurde bisher noch nicht versucht, da die Triplettlebensdauern in sauerstofffreier Lösung meist wesentlich größer als $1 \mu s$ sind. Mit anderen Verstärkern ist mit dem Rubinlaser ohne weiteres eine Zeitauflösung von 30 ns zu erreichen.

Da es aber nur wenige Moleküle mit Lebensdauern von mehr als 30 ns im 1. angeregten Singulettzustand gibt, erscheint eine Verbesserung der Zeitauflösung wenig sinnvoll. Die Dipolmomente von Singulettzuständen können mit den in Kapitel 2 geschilderten Methoden ohnehin einfacher und genauer bestimmt werden.

4.2.3. Optische Meßanordnung

Die optische Meßanordnung bestand aus einer Meßlichtquelle, für die wahlweise eine Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram HOB 100 W), eine Xenon-Hochdrucklampe (Osram XBO 150 W) oder eine Halogenlampe 250 W verwendet wurde. Das Meßlicht wurde mit einem Quarzkondensor auf die Austritts-

(Abschn. 4.2.4.)

öffnung der Meßzelle fokussiert und mit einer weiteren Quarzlinse auf den Eintrittsspalt des Monochromators (Bausch & Lomb 1350 Striche/mm) abgebildet. Das aus dem Monochromator austretende Licht wurde mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (1 P 28 von RCA in Meßkopf NU 411 der Firma Nucletron) gemessen. Der SEV wurde von einem hochstabilisierten Netzgerät (RQE 1601 der Firma Northeast Scientific Corporation) versorgt. Das Signal des SEV wurde dem zweiten Eingang des Oszillographen zugeführt.

Die Zeitauflösung dieser optischen Meßanordnung wurde durch die Pulsauern der verwendeten Pulslichtquellen begrenzt und beträgt günstigstenfalls 50 ns. Es waren noch relative Intensitätsunterschiede von 0,5 % zu messen. Nimmt man einen Extinktionskoeffizienten von 10^4 für die ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption an (73), so sind in der Zelle noch Triplettkonzentrationen von etwa 10^{-5} zu ermitteln. Die mit 5 mWs eingestrahlter Energie zu erreichenden Triplettkonzentrationen von 3×10^{-4} Mol/l (siehe Kapitel 3) waren also weit innerhalb der optischen Meßgenauigkeit.

4.2.4. Triggereinrichtung

Es bestehen 2 Möglichkeiten, den Oszillographen zu triggern: entweder durch die Zündimpulse der Pulslichtquellen oder mit Hilfe einer Photodiode durch den Lichtpuls selbst.

Im zweiten Falle wurden durch einen Strahlteiler einige Prozente des Lichtpulses ausgeblendet, abgeschwächt und auf die Photodiode (SGD 40 A der Firma EG & G) geworfen.

(Abschn. 4.2.5.)

Das Signal der Photodiode wurde verstärkt und dem externen Triggereingang des Oszillographen zugeführt.

Diese Triggerart war vor allem beim Rubinlaser wichtig, da bei ihm durch den passiven Q-switch der Laserpuls erst etwa 1 ms nach dem Zündimpuls auftritt.

Der Vorteil war zudem, daß die Störungen durch den Zündimpuls dann schon abgeklungen waren.

Bei allen Messungen, bei denen die Energie der Pulslichtquelle von Belang war, wurde das Signal der Diode als Referenz zur Kontrolle von I_0 verwendet, so daß in einem echten Zweistrahilverfahren I/I_0 gebildet werden konnte. Die Diode wurde mit einem Energiemesser, der es erlaubte, absolute Energien zu messen (Nickeloxid-Thermopile), geeicht. Bei der Eichung wurde an die Stelle der Meßzelle der Nickeloxid-Energiemesser gestellt und die Energie gemessen. Das Signal der Photodiode, das gleichzeitig gemessen wurde, war dann ein Maß für diese Energie.

4.2.5. Meßzelle

Die Meßzelle war eine vakuumdichte Küvette, die als Plattenkondensator ausgebildet war. Die Einzelheiten zeigt Abb. 2.

In eine V2A-Platte 100 mm x 100 mm, 10 mm stark war als Küvettenraum eine Vertiefung von 0,1 mm gefräßt, so daß die Küvette eine Schichtdicke von 0,1 mm hatte. Der Durchmesser der Vertiefung war 50 mm. In diesen Küvettenraum führten 2 Bohrungen von 3 mm Durchmesser, durch die die Lösung eingefüllt bzw. ausgelassen werden konnte.

(Abschn. 4.2.5.)

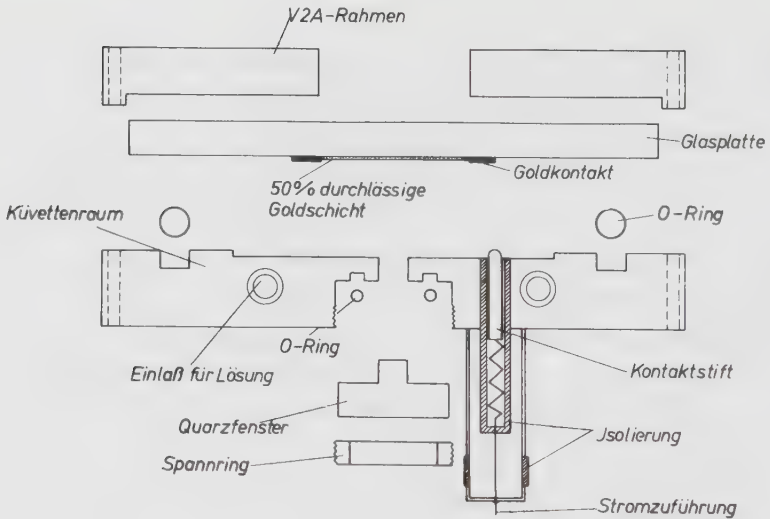


Abb. 2. Konstruktion der Kapazitätsmeßzelle

An den äußeren Mündungen der Bohrungen waren Metall-Glas-Übergänge (Firma Quadrant Glass) angeschweißt. Die Glasrohre der Übergänge führten zum Vorratsgefäß bzw. zur Vakuumpumpe.

Im Mittelpunkt des Küvettenraumes befand sich eine Öffnung, die durch eine Quarzplatte abgeschlossen wurde. Die Quarzplatte wurde durch einen Gewindingering an einen O-Ring gepreßt. Das gesamte obere Metallteil bildete die obere Platte des Plattenkondensators. Eine Quarzplatte 88 mm x 88 mm, 8 mm stark, war mit Gold von 50% Durchlässigkeit auf einer Fläche von 25 mm x 25 mm bedampft und bildete die untere Platte des Kondensators. Diese Quarzplatte wurde durch den unteren 2VA-Rahmen gegen den großen O-Ring mit Schrauben gepreßt. Der untere V2A-Rahmen hatte eine Öffnung von 25 mm x 25 mm. Durch diese Öffnung fiel der Lichtpuls zur Anregung der Lösung in die Zelle ein. Die Konzentration der Lösung wurde so gewählt, daß nach Reflexion des Lichtpulses an der polierten Metallfläche der oberen Platte 90% des Lichtes absorbiert wurden. Dies führte zu einer weitgehend homogenen Konzen-

(Abschn. 4.2.5.)

trationsverteilung der angeregten Moleküle über die Schichtdicke und damit zu einer möglichst geringen Triplet-Triplett-Löschung.

Das Meßlicht wurde auf die Öffnung in der oberen Platte fokussiert. Der Kontakt für die untere Platte war isoliert durch die obere Platte durchgeführt mit Hilfe einer vakuumdichten Durchföhrung (Heraeus CM 12/1/0), die mit der Platte verschweißt war. Durch eine Feder in dieser Durchföhrung wurde ein Kontaktstift gegen die Goldschicht der unteren Platte gedrückt.

Aus dem Plattenabstand von 0,1 mm und der Fläche der Goldschicht errechnet sich eine Kapazität für die leere Zelle von 79 pF. Gemessen wurde für die leere Zelle ein Wert von 96 pF. Für die mit Cyclohexan gefüllte Zelle ergaben sich 190 pF. Da die DZ von Cyclohexan $D = 2$ ist, ergibt sich eine tatsächliche Kapazität von 95 pF für die leere Zelle und eine Streukapazität von 1 pF. Die tatsächliche Kapazität unterteilt sich nochmals in den Teil, der durch die halbdurchlässige Goldschicht gebildet wird, und in den Teil, der durch die massiven Goldkontakte gebildet wird. Nur der erste Teil ist für die Messung wirksam. Die beiden Teile verhalten sich wie 1 : 0,44, d.h. von der gesamten tatsächlichen Kapazität werden nur 69,5 % für die Messung ausgenutzt. Damit wird die maximale Empfindlichkeit der DZ-Messung auf etwa 8×10^{-5} reduziert.

5. Durchführung der Messungen

Die Messungen unterteilen sich in drei Gruppen:

- Bestimmung der $(T_1 \rightarrow T_n)$ - Extinktionskoeffizienten, der Triplettlebensdauern und -quantenausbeuten;
- Messung der Dipolmomente im Grundzustand;
- Messung der Dipolmomente in angeregten Zuständen.

5.1. Bestimmung der $(T_1 \rightarrow T_n)$ - Extinktionskoeffizienten, der Triplettlebensdauern und -quantenausbeuten

Zur Auswertung der dielektrischen Messungen nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren werden die Triplettlebensdauern τ_{tr} und entweder die Extinktionskoeffizienten der $(T_1 \rightarrow T_n)$ -Absorption ϵ_{tr} oder die Triplettquantenausbeuten φ_{tr} benötigt.

Die Bestimmung dieser Größen erfolgt in einer Laser-Blitzapparatur (74) durch Vergleich des Triplettpektrums mit der Änderung des Singulettpektrums nach elektronischer Anregung mit einem gegen die Triplettlebensdauern kurzen Lichtpuls.

Für die Extinktion E_0 einer Lösung, die nur eine Sorte von Molekülen enthält, gilt bei einer bestimmten Wellenlänge λ :

$$E_0 = - \log \frac{I}{I_0} = \epsilon_s \cdot c_0 \cdot l \quad (5.1.)$$

mit ϵ_s Extinktionskoeffizient der $(S_0 \rightarrow S_n)$ -Absorption,

c_0 Konzentration der eingewogenen Substanz,

l Schichtdicke der Lösung,

I durchgelassene Lichtintensität,

I_0 auf die Lösung fallende Lichtintensität.

Beindet sich ein merklicher Teil der Moleküle nach der Anregung im Triplettzustand T_1 , so gilt für die Extinktion E_s im Falle der Überlappung der Singulett- und Triplettpektren bei der Wellenlänge λ :

$$E_s = - \log \frac{I + \Delta I}{I_0} = \epsilon_{tr} \cdot c_{tr} \cdot l + \epsilon_s \cdot c_s \cdot l \quad (5.2.)$$

Hierbei ist

- ΔI Änderung der Lichtintensität bei Anregung,
 ϵ_{tr} Extinktionskoeffizient der ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption,
 c_s Konzentration der noch im S_0 -Zustand verbliebenen Moleküle.

Es gilt also: $c_0 = c_s + c_{tr}$

Für die Extinktionsänderung $\Delta E = E_0 - E_s$ bei Anregung folgt aus (5.1.) und (5.2.):

$$\Delta E = -\log \frac{I}{I_0} + \log \frac{I + \Delta I}{I_0} = \epsilon_s \cdot c_0 \cdot l - \epsilon_{tr} \cdot c_{tr} \cdot l - \epsilon_s \cdot c_s \cdot l$$

und daraus:

$$\log \frac{I}{I + \Delta I} = c_{tr} \cdot (\epsilon_{tr} - \epsilon_s) \cdot l \quad (5.3.)$$

Ist für eine bestimmte Wellenlänge λ_1 $\epsilon_{tr} = 0$ und $\epsilon_s > 0$, so folgt aus (5.3.):

$$\log \frac{I}{I + \Delta I} = -c_{tr} \cdot \epsilon_s \cdot l \quad (5.4.)$$

Es wird also bei dieser Wellenlänge eine Abnahme der Extinktion gemessen, aus der man mit den bekannten Werten für ϵ_s und l die Triplettkonzentration c_{tr} berechnen kann.

Ist für eine bestimmte Wellenlänge λ_2 $\epsilon_s = 0$ und $\epsilon_{tr} > 0$, so folgt aus (5.3.):

$$\log \frac{I}{I + \Delta I} = c_{tr} \cdot \epsilon_{tr} \cdot l \quad (5.4.a)$$

Aus der Zunahme der Extinktion kann dann mit der bei λ_1 gemessenen Extinktionsänderung und der daraus nach Gleichung (5.4.) berechneten Triplettkonzentration c_{tr} der Extinktionskoeffizient ϵ_{tr} bestimmt werden.

Aus der bekannten Laserenergie kann die Konzentration der absorbierten Photonen c_{ph} berechnet werden, und man erhält dann die Quantenausbeute der Triplettbildung φ_{tr} :

$$\varphi_{tr} = \frac{c_{tr}}{c_{ph}}$$

Ist φ_{tr} bereits bekannt, so kann aus $\varphi_{tr} \cdot c_{ph} = c_{tr}$ die Konzentration der Triplets erhalten werden und daraus nach Gleichung (5.4.a) ε_{tr} , ohne daß die Ausbleichung der $(S_0 \rightarrow S_n)$ -Bande nach Gleichung (5.4.) gemessen werden muß. Dieses Verfahren ist nämlich nur dann anwendbar, wenn sich die Banden von $(S_0 \rightarrow S_n)$ - und $(T_1 \rightarrow T_n)$ -Absorption nicht bei jeder Wellenlänge überlappen (Voraussetzung für Gleichung 5.4.). Da weiterhin die mit den verfügbaren Laserenergien erzielbaren Triplettkonzentrationen nach Kapitel 4 in der Größenordnung von 10^{-5} Mol/l in der Zelle mit der Schichtdicke 1 cm sind, erhält man bei einem Extinktionskoeffizienten von 100 ein Signal von 2 mV bei $U_0 = 1$ V. Kleinere Signale sind mit der Apparatur nicht zu messen, so daß der Extinktionskoeffizient ε_s der $(S_0 \rightarrow S_n)$ -Absorption größer als 100 sein muß.

Die Bestimmung des Tripletttextinktionskoeffizienten nach Gleichung (5.4.a) bei bekannter Triplettkonzentration ist dagegen fast immer möglich, da die Extinktionskoeffizienten ε_{tr} in der Regel größer als 10^3 sind. Das entspricht also - da $\Delta I \sim \Delta U$ - einer Signalthöhe von $\Delta U = 20$ mV, die noch gut meßbar ist.

5.2. Messung der Dipolmomente im Grundzustand

Die Mischpolarisation einer Lösung ergibt sich aus den Polarisationen der einzelnen Komponenten zu:

$$P_{12} = x_1 P_1 + x_2 P_2 \quad (5.5.)$$

Gemessen werden können die Mischpolarisation P_{12} und die Polarisation P_2 des reinen Lösungsmittels:

$$P_{12} = \frac{D_{12} - 1}{D_{12} + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\varrho_{12}} \quad \text{und} \quad P_2 = \frac{D_2 - 1}{D_2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\varrho_2} \quad (5.6.)$$

(Abschn. 5.2.)

D_{12}, ρ_{12} sind Dielektrizitätszahl und Dichte der Lösung, D_2, ρ_2 die entsprechenden Größen des Lösungsmittels, M_2 ist die Molmasse des Lösungsmittels, x_1 und x_2 sind die Molenbrüche von gelöster Substanz und Lösungsmittel.

Aus den gemessenen Werten für P_{12} und P_2 erhält man die Polarisation der gelösten Substanz P_1 aus Gleichung (5.5.):

$$P_1 = \frac{P_{12} - x_2 P_2}{x_1} \quad (5.7.)$$

Aus P_1 erhält man nach der Debye-Gleichung (87)

$$P_1 = \frac{4}{3} \pi N_L \left(\alpha + \frac{\mu_g^2}{3kT} \right) \quad (5.8.)$$

das Dipolmoment μ_g im Grundzustand, wenn α entweder durch Messung der Temperaturabhängigkeit von P_1 eliminiert, oder aus dem Brechungsindex n bestimmt wird.

Im 1. Fall bestimmt man μ_g aus der Temperaturabhängigkeit der Polarisation P_1 , indem man nach Gleichung (5.8.) P_1 gegen $1/T$ aufträgt.

Dann ergibt sich μ_g aus der Steigung S der Geraden

$$P_1 = \text{const.} + S \cdot \frac{1}{T}, \quad (5.9.)$$

wobei $S = \frac{4}{9k} \pi N_L \cdot \mu_g^2$,

$$\text{also} \quad \mu_g = \sqrt{\frac{9kS}{4\pi N_L}} \quad (5.10.)$$

Im 2. Fall werden die Dielektrizitätszahlen D_{12} bzw. D_2 und die Dichten ρ_{12} bzw. ρ_2 einiger verschieden verdünnter Lösungen bzw. der Lösungsmittel bei einer Temperatur gemessen. Aus Gleichung (5.6.) und (5.7.) kann man dann die Polarisation P_1 der gelösten Substanz errechnen. Man trägt die erhaltenen Werte von P_1 als Funktion des Molenbruchs x_1 auf und extrapoliert die erhaltene Gerade auf den Molenbruch $x_1=0$, um die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen auszuschalten, und erhält $P_1 (x_1=0)$.

Die induzierte Polarisation $P_{\text{ind}} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha$ wird aus dem Brechungsindex ebenfalls für verschiedene Konzentrationen bestimmt:

$$P_{ind(12)} = \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{12}}$$

und daraus P_{ind} (1) nach Gleichung (5.7.) errechnet.

Die Extrapolation der erhaltenen Geraden ergibt wieder

$$P_{ind}(x_i=0)$$

Aus $P_1(x_i=0)$ und $P_{ind}(x_i=0)$ erhält man nach Gleichung (5.8.) das Dipolmoment μ_g der gelösten Moleküle:

$$\mu_g = \sqrt{\frac{9k}{4\pi N_L} (P_1(x_i=0) - P_{ind}(x_i=0)) \cdot T} \quad (Db)$$

bzw.

$$\mu_g = 0,0128 \sqrt{(P_1(x_i=0) - P_{ind}(x_i=0)) \cdot T} \quad (Db) \quad (5.11.)$$

5.3. Bestimmung der Dipolmomente im 1. angeregten

Singulettzustand aus spektroskopischen Messungen

Da in allen bisher untersuchten Fällen die Ungleichungen

$\mu_g > \mu_{tr} > \mu_a$ oder $\mu_g < \mu_{tr} < \mu_a$ gelten (3, 4, 57, 59, 60, 62), wurden die Dipolmomente der angeregten Singulettzustände zum Vergleich mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Verfahren gemessen.

Die obigen Ungleichungen folgen aus der Hundschen Regel, nach der die Energie des Triplets E_{T_1} kleiner ist als die Energie des 1. angeregten Singulets E_{S_1} . Die Elektronendichte ist also im Triplet kleiner als im Singulett, so daß es im Triplet auch nicht zu so hohen Ladungslokalisationen und damit Dipolmomenten wie im Singulett kommen kann.

5.3.1. Ermittlung des Dipolmomentes des 1. angeregten

Singulettzustandes aus der Verschiebung der

Absorptionsbanden unter dem Einfluß verschiedener Lösungsmittel

Die Messungen wurden in Lösungsmitteln durchgeführt, in denen Wasserstoffbrücken-Bindung weitgehend ausgeschlossen werden kann. Zur einfacheren Auswertung wurden Lösungsmittel mit möglichst gleicher Brechzahl n , aber

(Abschn. 5.3.2./5.3.3.)

möglichst verschiedener Dielektrizitätszahl D verwendet. Die Konstante K der Gleichung (2.4.)

$$\Delta \nu_A = C \cdot \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) + K \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (2.4.)$$

mit

$$C = \frac{\lambda}{\hbar c a^3} \mu_g (\mu_g - \mu_a) \quad \text{und} \quad K = \frac{\lambda}{\hbar c a^3} (\mu_g^2 - \mu_a^2)$$

wird dann unter Vernachlässigung der kleinen Unterschiede in dem von n abhängigen Faktor durch Bildung der Differenz zweier verschiedener Messungen von $\Delta \nu$ eliminiert. Es wurden alle möglichen Differenzen gebildet und daraus das Mittel für C errechnet. Auf diese Weise wurde die geringste Schwankung für C erhalten. Aus $\bar{C}$ erhält man dann μ_a .

5.3.2. Bestimmung der Dipolmomente des 1. angeregten Singulettzustandes aus der Abhängigkeit der Stokesschen Verschiebung vom Lösungsmittel

Nach Gleichung (2.5.) gilt für die Stokessche Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsbande:

$$\Delta \nu = \nu_A - \nu_F = \frac{\lambda}{\hbar c a^3} (\mu_g - \mu_a)^2 \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right)$$

Die Stokessche Verschiebung $\Delta \nu$ wurde für Lösungsmittel mit verschiedenen Dielektrizitätszahlen D und Brechzahlen n gemessen.

Die Ergebnisse wurden gegen $\left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right)$ aufgetragen.

Die Steigung S der erhaltenen Geraden ist dann

$$S = \frac{\lambda}{\hbar c a^3} (\mu_g - \mu_a)^2,$$

und aus S erhält man μ_a .

5.3.3. Bestimmung der Dipolmomente des 1. angeregten Singulettzustandes aus der Verschiebung der Absorptionsbande im starken elektrischen Feld

Die Messungen wurden mit der Apparatur, wie sie in (41) beschrieben ist, ausgeführt. An die Lösungen wurde eine

(Abschn. 5.4.1.)

konstante Spannung von 25 kV angelegt, der eine sinusförmige Spannung der Amplitude 9 kV überlagert war.

Mit einem Spektralphotometer wurden die Spektren der untersuchten Substanzen punktweise in Wellenzahlenintervallen von 50 cm^{-1} aufgenommen. Aus diesen Spektren wurden mit Hilfe eines Rechenprogrammes die Ableitungen $\frac{d \ln \epsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}}$ und $\frac{d^2 \ln \epsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2}$ ebenfalls in Wellenzahlenintervallen von 50 cm^{-1} errechnet.

Aus den Elektrochromie-Messungen für 3 verschiedene Polarisationsrichtungen des Meßlichtes (0° ; $54,7^\circ$; 90°) und in Wellenzahlenabständen von 50 cm^{-1} erhält man die L_χ - Werte (siehe Kapitel 2, Gleichung 2.9.). Mit einem Ausgleichs- und Näherungsrechenprogramm ergeben sich nach Gleichung (2.10.)

$$L_\chi = A + \frac{1}{15hc} \left(\frac{d \ln \epsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} \cdot B + \frac{1}{30h^2c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] \cdot C \quad (2.10.)$$

die Größen A, B und C für verschiedene Polarisationswinkel χ . Trägt man A, B und C gegen $(3 \cos^2 \chi - 1)$ auf, so bekommt man aus den Gleichungen (2.10.a) - (2.10.c) die Größen D, E, F, G, H und I. Mit Hilfe der Gleichungen (2.10.d) - (2.10.i) wurden nun die Größen $\Delta\mu$, μ_a , $\Delta\alpha$ und $\Delta\alpha_m$ bestimmt. Auf eine Ermittlung der anderen Größen in diesen Gleichungen wurde verzichtet, da sie für die weiteren Untersuchungen unerheblich sind.

5.4. Bestimmung der Dipolmomente photochemischer Zwischenprodukte und angeregter Zustände aus der Dielektrizitätszahl von Lösungen

5.4.1. Ermittlung der Dipolmomente photochemischer Zwischenprodukte

Die elektronische Anregung erfolgt hier mit einer Blitzlampe von maximal 800 Ws Energie. Sie kann allerdings ebenso mit einem der Laser durchgeführt werden, wenn die

Absorptionsbande der Ausgangssubstanz des photochemischen Prozesses im Emissionsbereich des Lasers liegt.

Es wird hier das Beispiel einer photochemischen cis-trans-Isomerisierung untersucht. Aus der dielektrischen Messung erhält man $\Delta D/D_0$. Die Konzentration c_{cis} der cis-Isomere erhält man aus der Extinktionsänderung ΔE bei Anregung. Die Extinktionsänderung ΔE ergibt sich aus der Extinktion E_0 der reinen trans-Isomere und der Extinktion E_s des Isomerengemisches nach Anregung durch den Blitz. Dabei ist:

$$E_0 = \epsilon_{\text{trans}} \cdot c_0 \cdot l \quad (5.12.a)$$

$$E_s = \epsilon_{\text{trans}} \cdot c_{\text{trans}} \cdot l + \epsilon_{\text{cis}} \cdot c_{\text{cis}} \cdot l \quad (5.12.b)$$

ϵ_{trans} , ϵ_{cis} sind die bekannten Extinktionskoeffizienten des trans- bzw. des cis-Isomers (6), c_{trans} und c_{cis} die entsprechenden Konzentrationen und l die Schichtdicke. Es gilt außerdem: $c_{\text{trans}} + c_{\text{cis}} = c_0$, wobei c_0 die ursprüngliche Konzentration der nur in der trans-Isomere vorliegenden Substanz ist. Bildet man die Differenz aus (5.12.a) und (5.12.b), so erhält man

$$\Delta E = E_0 - E_s = \epsilon_{\text{trans}} \cdot (c_0 - c_{\text{trans}}) \cdot l - \epsilon_{\text{cis}} \cdot c_{\text{cis}} \cdot l \quad (5.13.)$$

oder mit $c_0 - c_{\text{trans}} = c_{\text{cis}}$

$$\Delta E = (\epsilon_{\text{trans}} - \epsilon_{\text{cis}}) \cdot c_{\text{cis}} \cdot l \quad (5.14.)$$

Aus den bekannten Extinktionskoeffizienten ϵ_{trans} und ϵ_{cis} kann mit ΔE also c_{cis} berechnet werden.

Aus c_{cis} und $\Delta D/D_0$ erhält man nach Gleichung (3.8.) $(\mu_{\text{cis}}^2 - \mu_{\text{trans}}^2)$. Da μ_{trans} bekannt ist (87), kann man also auch μ_{cis} berechnen.

(Abschn. 5.4.2./5.4.3.)

5.4.2. Bestimmung der Dipolmomente von angeregten Singulettzuständen aus dielektrischen Messungen

Bei der Ermittlung von Dipolmomenten von photochemischen Zwischenprodukten und von Triplettzuständen war die Dauer des anregenden Lichtpulses klein gegen die jeweiligen Lebensdauern.

Die Lebensdauern von angeregten Singulettzuständen sind maximal 500 ns, meist jedoch nur im Bereich 0,1 - 10 ns. Sie sind also bedeutend kleiner als die Pulsdauern der anregenden Lichtquellen (siehe Kapitel 4).

Die Pulslichtquellen können deswegen als quasikonstante Lichtquellen sehr hoher Intensität betrachtet werden, die in der Lösung eine quasistationäre Besetzung der angeregten Singulettzustände bewirken.

Bei stationärer oder quasistationärer Bestrahlung einer Lösung gilt für die Besetzung N_{S1} des S_1 -Zustandes bei 100-prozentiger Absorption des Lichtes:

$$N_{S1} = \frac{\tau \cdot L}{h \cdot \nu} \quad (5.15.)$$

mit τ Lebensdauer des angeregten Zustandes,
 L Leistung der Lichtquelle,
 h Plancksches Wirkungsquantum
 ν Frequenz des Lichtes.

Bei bekannter Leistung L des eingestrahltten Lichtes und bekannter Lebensdauer τ des angeregten Zustandes kann also aus Gleichung (5.15.) die Konzentration an S_1 -Zuständen errechnet werden. Aus der dielektrischen Messung erhält man $\Delta D/D_0$ und damit nach Gleichung $(3.8. \sqrt{\mu_a^2 - \mu_g^2})$.

5.4.3. Bestimmung der Dipolmomente von angeregten Triplettzuständen aus dielektrischen Messungen

Zur Bestimmung der Dipolmomente von angeregten Triplettzuständen aus dielektrischen Messungen wurden die Moleküle durch den Rubin- oder den Farbstofflaser angeregt

(Abschn. 5.4.3.)

und die Änderung ΔD der Dielektrizitätszahl gemessen. Durch gleichzeitige Messung der ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption kann aus Gleichung (5.4.a) bei bekanntem Extinktionskoeffizienten ϵ_{tr} die Konzentration an angeregten Triplets c_{tr} ermittelt werden. Mit c_{tr} und $\Delta D/D_0$ bekommt man wiederum nach Gleichung (3.8.) das Dipolmoment des Triplettzustandes μ_{tr} .

(Abschn. 6.)

6. Meßergebnisse

Bei der Auswahl der Moleküle, deren Dipolmomente im Triplettzustand gemessen werden sollten, wurden zwei Wege eingeschlagen:

- Von Molekülen, deren Triplettspektren oder -lebensdauern oder -quantenausbeuten schon bekannt waren, wurden die Dipolmomente im Grundzustand gemessen, und es wurde gegebenenfalls versucht, durch geeignete Substituenten diese Dipolmomente zu erhöhen.

Aus dieser Gruppe wurden vor allem die Anthracenderivate genauer untersucht.

- Von Molekülen, die große Dipolmomente im Grundzustand haben, wurden, so weit möglich, Triplettspektren, -lebensdauern und -quantenausbeuten gemessen. In dieser Gruppe wurden untersucht:

N-Phenol-Pyridinium-Betain mit $\mu_g = 14,8$ Db (83),

p-Nitroanilin mit $\mu_g = 6,1$ Db (64),

Dinitrocarbazol mit $\mu_g = 6,6$ Db (64),

Dinitroaniline mit $\mu_g = 5,9 - 8,9$ Db (64) und

einige Azobenzole mit $\mu_g = 3,7 - 6,5$ Db (64).

In allen Fällen war es nicht möglich, die Bildung eines Triplettzustandes spektroskopisch nachzuweisen.

Die weiteren Untersuchungen wurden deshalb auf Substanzen der ersten Gruppe beschränkt. Die einzige Ausnahme war das von Dimroth beschriebene N-Phenol-Pyridinium-Betain (81), da diese Substanz eine starke Absorptionsbande im Bereich der Wellenlänge des Rubinlasers, d.h. bei 694 nm, hat. Es kann also bei dieser Substanz mit den zur Verfügung stehenden 200 mWs Laserenergie eine hohe Konzentration an angeregten Molekülen erzeugt werden.

Die Auswahl der übrigen Stoffe wurde dadurch begrenzt, daß die Stoffe bei den zur Verfügung stehenden Wellenlängen ($\lambda > 343$ nm) noch genügend stark absorbieren mußten.

6.1. Messung der Triplettspektren, -lebensdauern und -quantenausbeuten

Die Triplettspektren von Anthracen und 1-Chloranthracen sind bereits bekannt (73,75,76). Sie wurden in der vorliegenden Arbeit zum Vergleich noch einmal bestimmt, und zusätzlich wurden die Triplettspektren von 1,8-Dichloranthracen und 9-Cyanoanthracen in Cyclohexan aufgenommen (Abb.3.).

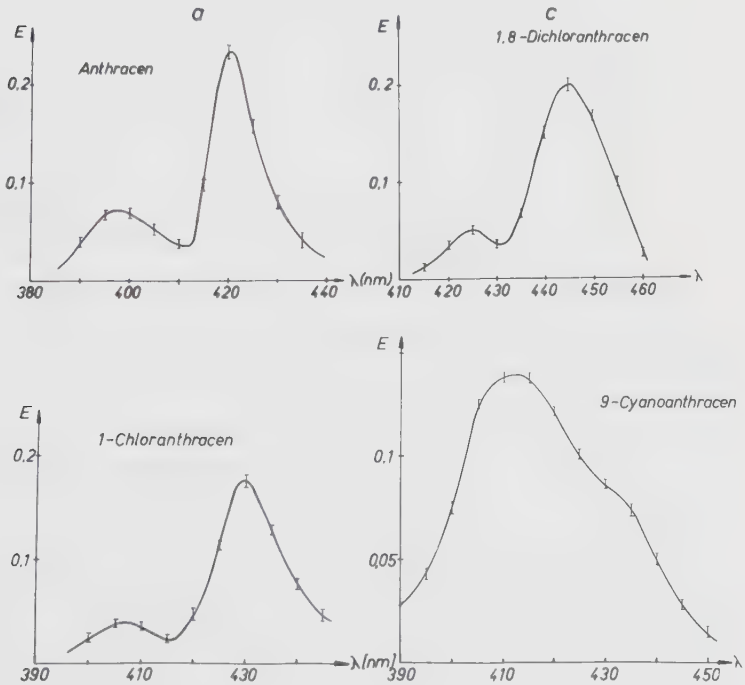


Abb.3. Triplettspektren von 4 Anthracenen in der Blitzlichtapparat bei einer Schichtdicke von 10cm gemessen. Die Fehlerbalken zeigen die Abweichung des kleinsten und des größten Wertes vom Mittelwert einer Serie von Messungen.

(Abschn. 6.1.)

Die Triplettsspektren von 1-Chlortetracen, Benzophenon und 9-Fluorenon sind in Abb. 4 wiedergegeben.

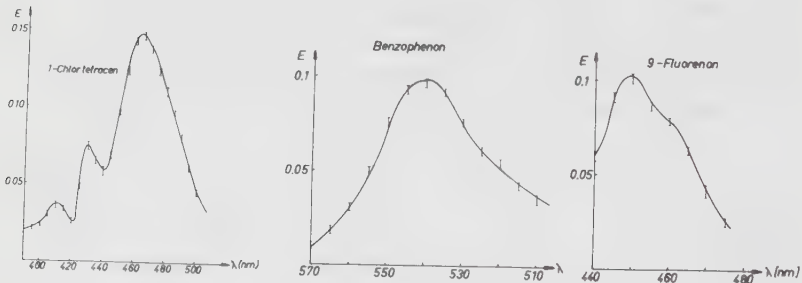


Abb. 4. Triplettsspektren von 1-Chlortetracen, Benzophenon und 9-Fluorenon

Abbildung 5 zeigt die Triplettsspektren von Diacetyl und Methylenblau.

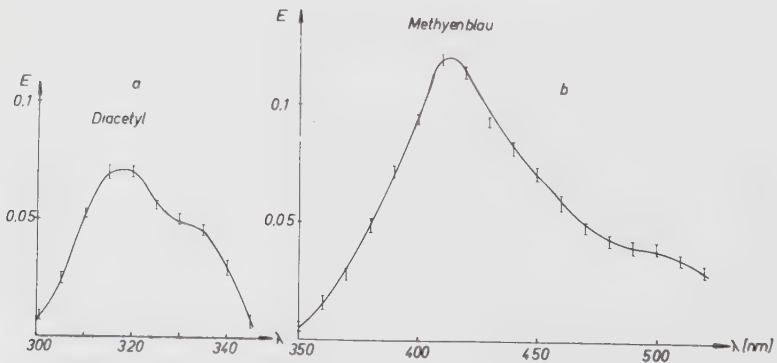


Abb. 5. Triplettsspektren von Diacetyl und Methylenblau.

(Abschn. 6.1.)

Die aus den Abklingkurven der ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption entnommenen Triplettlebensdauern τ_{tr} aller untersuchten Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Triplettlebensdauern der untersuchten Substanzen

Substanz	τ_{tr} (in μs)
Anthracenderivate	200
1-Chlortetracen	30
Benzophenon	600
9-Fluorenon	50
Diacetyl	150
Methylenblau	250

Die Messung der Triplettquantenausbeuten der Anthracenderivate war mit den zur Verfügung stehenden Laser-Pulsenergien nicht möglich, da c_{tr} zu klein wird. Bei höheren Pulsenergien ist jedoch das Verfahren von Kapitel 5.1. bei den Anthracenderivaten durchaus anwendbar. Die Quantenausbeute beträgt bei Anthracen 0,70 (84,85).

Die Messung der Quantenausbeute φ_{tr} ist beim 1-Chlortetracen wegen der Überlappung der ($S_0 - S_1$)- und der ($T_1 - T_2$)-Absorption nicht möglich. Für Benzophenon, 9-Fluorenon und Diacetyl sind die Extinktionskoeffizienten der ($S_0 - S_1$)-Absorptionsbande alle kleiner als 100, und es ist deshalb eine Bestimmung der Quantenausbeute nach dem Verfahren von Kapitel 5.1. nicht möglich (Näheres siehe dort). Die Quantenausbeuten sind allerdings auf photochemischem Wege bestimmt worden (80). Sie betragen für Benzophenon 0,99 und für 9-Fluorenon 0,93.

(Abschn. 6.1.)

Die Tripletquantenausbeute φ_{tr} von Methylenblau wurde nach Gleichung (5.4.) und aus der eingestrahlichten Laserenergie ermittelt:

$$\log \frac{I}{I + \Delta I} = -c_{tr} \cdot l \cdot \epsilon_s \quad (5.4.)$$

Strahlt man in Methylenblau eine Pulsenergie von 60 mWs bei 694 nm ein, so erhält man eine Abnahme der Extinktion bei $\lambda = 680$ nm, also eine Zunahme von $\Delta I \sim \Delta U$.

Aus der Höhe des Signals $\Delta U = +190$ mV bei $U = 1$ V errechnet sich mit $\epsilon_s = 5 \cdot 10^3$ bei 1 cm Schichtdicke eine Triplettkonzentration von $1,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Der eingestrahlichten Energie von 60 mWs entspricht eine Photonenmenge von $3,6 \cdot 10^{-7}$ Einstein. Wird diese Photonenmenge in dem Volumen der optischen Meßzelle von einem Milliliter vollständig absorbiert, so regt sie eine Konzentration $c_{S1} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l von Molekülen in den S_1 -Zustand an.

Aus dem Verhältnis c_{tr} / c_{S1} erhält man die Tripletquantenausbeute zu: $\varphi_{tr} = 0,05$.

Messungen der ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption und der Abnahme der ($S_0 - S_1$)-Absorption bei dem von Dimroth beschriebenen N-Phenol-Pyridinium-Betain führten selbst bei einer eingestrahlichten Energie von 200 mWs zu keinem Ergebnis. Die kleinste noch meßbare Spannungsänderung bei $U = 1$ V war 5 mV.

Nach Gleichung (5.4.) errechnet sich eine maximale Triplettkonzentration von

$$c_{tr} (\max) = \log \frac{U}{U + \Delta U} / -(\epsilon_s \cdot l). \text{ Mit } \epsilon_s = 5 \cdot 10^3 \text{ und } l = 1 \text{ cm}$$

folgt

$$c_{tr} (\max) = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/l.}$$

(Abschn. 6.2.)

Der eingestrahnten Energie von 0,2 Ws bei 694 nm entspricht aber eine Photonenmenge von $1,16 \cdot 10^{-6}$ Einstein, die in einem Volumen von 1 ml zu 90% absorbiert wurden. Die Konzentration an angeregten Singulettzuständen in der Küvette ist also $c_{S_1} = 1,04 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Aus c_{S_1} und $c_{tr}(\max)$ errechnet sich eine maximale Triplettquantenausbeute von

$$\varphi_{tr}(\max) = \frac{c_{tr}}{c_{S_1}} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7}}{1,04 \cdot 10^{-3}} = 4,1 \cdot 10^{-4}$$

6.2. Bestimmung der Dipolmomente einiger Anthracenderivate im Grundzustand

Von den in Kapitel 6.1. untersuchten Substanzen versprochen vor allem die Anthracenderivate, 9-Fluorenon, Diacetyl, 1-Chlortetracen und Benzophenon, für die Untersuchung des Dipolmomentes des Triplettzustandes mit Hilfe von DZ-Messungen (siehe Kapitel 3.) geeignet zu sein.

Alle diese Substanzen haben genügend große Triplettlebensdauern, -quantenausbeuten und -extinktionskoeffizienten und sind in unpolaren Lösungsmitteln recht gut löslich.

Es wurden deshalb die Dipolmomente der Anthracenderivate im Grundzustand bestimmt. Die Dipolmomente von 9-Fluorenon, Diacetyl und Benzophenon sind bereits bekannt (64). Das Dipolmoment des 1-Chlortetracens ist wegen der relativ schlechten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln nicht zu ermitteln. Es darf aber angenommen werden, daß es etwa den Wert von 1-Chloranthracen ($\mu_g = 1,70$; s.u.), 1-Cl-Naphthalin ($\mu_g = 1,53$; (64)) und Cl-Benzol ($\mu_g = 1,55$; (64)) hat.

(Abschn. 6.2.)

Die Bestimmung der Dipolmomente wurde nach Gleichung (5.9.) aus der Temperaturabhängigkeit der Mischpolarisation und nach Gleichung (5.11.) aus der Konzentrationsabhängigkeit der Mischpolarisation durchgeführt.

In Abb. 6. ist die Polarisation P_1 als Funktion von $1/T$ für 9-Cyanoanthracen 0,06 m, 1,8-Dichloranthracen 0,1 m und 1-Chloranthracen 0,4 m in Benzol aufgetragen. Die Lösungen sind alle nahezu gesättigt.

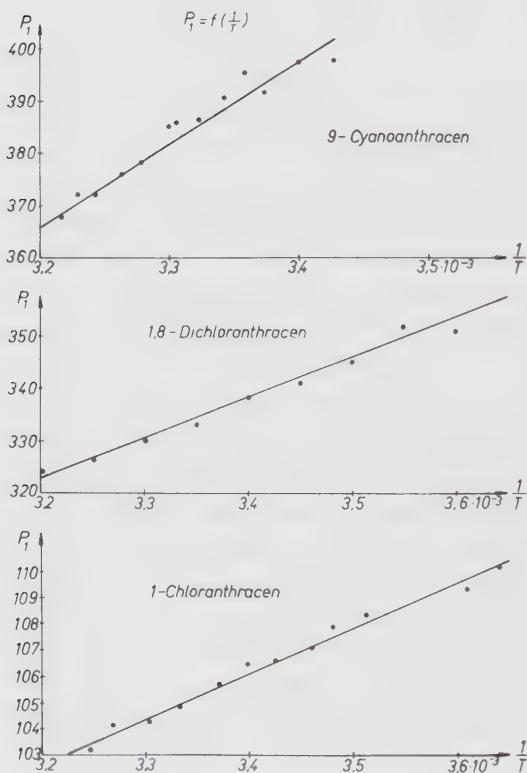


Abb.6. Polarisation P_1 einiger Anthracenderivate als Funktion von $1/T$ für nahezu gesättigte benzolische Lösungen zur Ermittlung des Dipolmomentes μ_g im Grundzustand

Abbildung 7 gibt die Polarisation P_1 als Funktion von x_1 für 9-Cyanoanthracen im Konzentrationsbereich $x_1 = 1,69 \cdot 10^{-3} - 6,28 \cdot 10^{-3}$, für 1,8-Dichloranthracen im Bereich $x_1 = 0,92 \cdot 10^{-2} - 3,7 \cdot 10^{-2}$ und für 1-Chloranthracen im Bereich $x_1 = 0,142 \cdot 10^{-1} - 0,380 \cdot 10^{-1}$ bei $21,4^\circ \text{C}$ wieder.

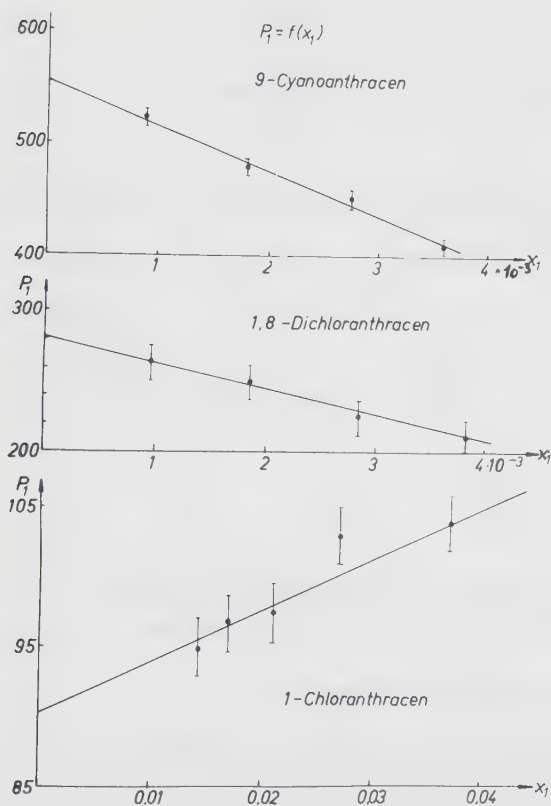


Abb. 7. Polarisation P_1 der Anthracenderivate als Funktion von x_1 bei $21,4^\circ \text{C}$ zur Ermittlung der Dipolmomente im Grundzustand

(Abschn. 6.3.1.)

Aus den Abb. 6 und 7 ergeben sich die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der Steigung S der Geraden nach Gleichung (5.9.) bzw. die Polarisation P_1 des gelösten Stoffes, mit deren Hilfe die Dipolmomente nach den Gleichungen (5.10.) und (5.11.) unter Vernachlässigung von P_{ind} ($x_1=0$) berechnet wurden.

Tabelle 2. Steigung S der Geraden $P_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ in Abb. 6 und durch Extrapolation der Geraden $P_1 = f(x_1)$ in Abb. 7 gewonnene Polarisation P_1 ($x_1=0$) und die daraus nach den Gleichungen (5.10.) und (5.11.) gewonnenen Dipolmomente

Substanz	S (cm^3K) aus Abb. 6	$P_1(x_1=0)$ (cm^3) aus Abb. 7	$\mu_g(\text{Db})$ aus $P_1=f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\mu_g(\text{Db})$ aus $P_1=f(x_1)$
1-Chlor-anthracen	$1,73 \cdot 10^4$	90,4	$1,69 \pm 0,1$	$1,76 \pm 0,05$
1,8-Dichlor-anthracen	$7,64 \cdot 10^4$	281	$3,54 \pm 0,2$	$3,49 \pm 0,10$
9-Cyano-anthracen	$1,5 \cdot 10^4$	554	$5,03 \pm 0,2$	$5,01 \pm 0,25$

6.3. Messung der Dipolmomente in angeregten Singulettzuständen mit Hilfe spektroskopischer Methoden

6.3.1. Verschiebung der Absorptionsbanden

Es wurden die Verschiebungen der Absorptionsbanden der Anthracenderivate in verschiedenen Lösungsmitteln und in der Gasphase gemessen und daraus nach Gleichung (2.4.) $\bar{C}$ und die Dipolmomente ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt ($a = 4,5 \text{ \AA}$ für alle Anthracene).

(Abschn. 6.3.2.)

Tabelle 3. Verschiebungen der Absorptionsbanden in cm^{-1} einiger Anthracenderivate und die daraus berechneten Werte von $\bar{c}$ und μ_a

	(1-Chlor-anthracen)	(1,8-Chlor-anthracen)	(9-Cyano-anthracen)
Cyclohexan	26130	25727	25000
Benzol	25920	25543	24670
$\text{CH}_2 \text{ Cl}_2$	25994	25608	24670
Pyridin	25813	25458	24550
CHCl_3	25964	25589	24680
Dimethyl-formamid	25961	25560	24600
Benzonitril	26055	25435	24500
Gasphase (89)	27770	26150	24930
$\bar{c}$	230 cm^{-1}	240 cm^{-1}	514 cm^{-1}
μ_g	1,7 Db	3,5 Db	5,0 Db
μ_a	2,4 Db	4,2 Db	6,0 Db

6.3.2. Stokessche Verschiebung der Emissionsbanden

Es wurden die Dipolmomente des 1.angeregten Singulett-zustandes der Anthracenderivate aus der Stokesschen Verschiebung der Emissionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

(Abschn. 6.3.2.)

Tabelle 4. Lage der Absorptions- und Emissionsbanden
einiger Anthracenderivate in verschiedenen
Lösungsmitteln

1-Chloranthracen

Lösungsmittel	n	D	$\bar{\nu}$ Absorpt. bande	$\bar{\nu}$ Emiss. bande	$\Delta\bar{\nu}$	$\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}$
n-Heptan	1,39	1,9	26624	25806	818	- 0,0041
CH ₂ Cl ₂	1,42	8,9	26434	25562	872	0,2170
CHCl ₃	1,45	4,9	26404	25530	874	0,1493
Acetonitril	1,34	38,8	26584	25667	917	0,3077
Aceton	1,36	21,0	26604	25687	917	0,2844

1,8-Dichloranthracen

n-Heptan	1,39	1,9	25773	25368	405	- 0,0041
CH ₂ Cl ₂	1,42	8,9	25608	25151	457	0,2170
CHCl ₃	1,45	4,9	25589	25126	463	0,1493
Acetonitril	1,34	38,8	25773	25253	520	0,3077
Aceton	1,36	21,0	25740	25253	487	0,2844

9-Cyano-Anthracen

Cyclohexan	1,42	2,0	25000	24530	470	- 0,0018
CH ₂ Cl ₂	1,42	8,9	24670	23900	770	0,2170
Benzonitril	1,53	25,2	24500	23600	900	0,2090
CHCl ₃	1,45	4,9	24680	23930	750	0,1493
Benzol	1,49	2,3	24670	24000	670	0,0080
D M F	1,43	40,0	24600	23610	990	0,2760
Acetonitril	1,34	38,8	24820	23900	920	0,3077

In Abb. 8 sind die Werte von $\Delta\bar{\nu}$ aus Tabelle 4 gegen $\left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ aufgetragen.

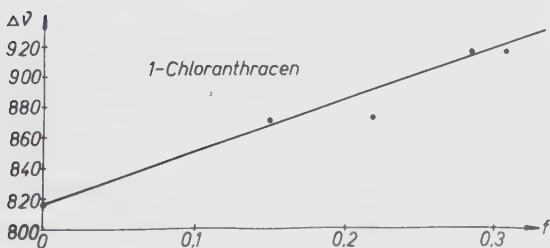
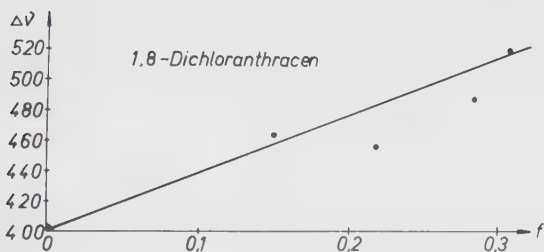
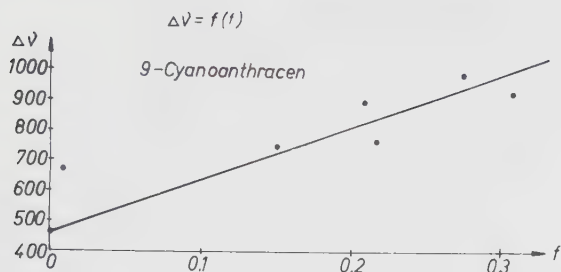


Abb. 8. Stokessche Verschiebung $\Delta\bar{\nu}$ für die 3 Anthracen-derivate der Tab. 4, aufgetragen gegen $\left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$

(Abschn. 6.3.3.)

$(\mu_g - \mu_a)^2$ erhält man nach Gleichung (2.5.) aus der Steigung S der Geraden $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = f\left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Steigung S der Geraden aus Abb. 8, Grunddipolmoment μ_g und das daraus berechnete Dipolmoment μ_a

Substanz	S (cm ⁻¹)	μ_g (Db)	μ_a (Db)
1-Chloranthracen	320 ± 80	1,7 ± 0,1	3,5 ± 0,3
1,8-Dichloranthracen	370 ± 100	3,5 ± 0,2	5,4 ± 0,5
9-Cyanoanthracen	1670 ± 250	5,0 ± 0,2	8,9 ± 0,8

6.3.3. Absorptionsbandenverschiebung im starken elektrischen Feld

Es wurden nur die Dipolmomente von 1,8-Dichloranthracen und 9-Cyanoanthracen bestimmt, da wegen der fehlenden Symmetrie beim 1-Chloranthracen μ_g , μ_a und das Übergangsmoment M nicht parallel zueinander liegen und deshalb eine Auswertung der Messungen nicht möglich ist. Für 1,8-Dichloranthracen und 9-Cyanoanthracen ergaben sich aus mehreren unabhängigen Messungen die in Tabelle 6 aufgeführten Mittelwerte von A, B und C der Gleichung (2.10.).

(Abschn. 6.3.3.)

Tabelle 6. A-, B- und C-Werte der Gleichung (2.10.)
für 1,8-Dichloranthracen und 9-Cyanoanthracen
und die daraus nach den Gleichungen (2.10.d)
bis (2.10.i) erhaltenen Werte von
D, E, F, G, H und I.

		1,8-Dichloranthracen	9-Cyanoanthracen
A (0°)	$\text{cm}^2 \text{s}^2 \text{g}^{-1}$	$1,03 (\pm 0,10) \cdot 10^{-9}$	$0,332 (\pm 0,016) \cdot 10^{-8}$
A (54,7°)		$-2,05 (\pm 1,2) \cdot 10^{-11}$	$-0,774 (\pm 0,011) \cdot 10^{-10}$
A (90°)		$-5,06 (\pm 0,21) \cdot 10^{-10}$	$-0,164 (\pm 0,014) \cdot 10^{-8}$
B (0°)	cm^3	$0,91 (\pm 0,37) \cdot 10^{-22}$	$0,295 (\pm 0,013) \cdot 10^{-20}$
B (54,7°)		$0,177 (\pm 0,021) \cdot 10^{-21}$	$0,164 (\pm 0,008) \cdot 10^{-20}$
B (90°)		$0,189 (\pm 0,009) \cdot 10^{-21}$	$0,111 (\pm 0,010) \cdot 10^{-20}$
C (0°)	Dl.^2	$0,542 (\pm 0,23) \cdot 10^{-35}$	$0,767 (\pm 0,085) \cdot 10^{-34}$
C (54,7°)		$0,280 (\pm 0,146) \cdot 10^{-35}$	$0,355 (\pm 0,050) \cdot 10^{-34}$
C (90°)		$0,205 (\pm 0,141) \cdot 10^{-35}$	$0,250 (\pm 0,090) \cdot 10^{-34}$
D	$\text{cm}^2 \text{s}^2 \text{g}^{-1}$	$-0,3 (\pm 0,06) \cdot 10^{-10}$	$0 (\pm 0,1) \cdot 10^{-10}$
E	$\text{cm}^2 \text{s}^2 \text{g}^{-1}$	$1,53 (\pm 0,135) \cdot 10^{-8}$	$5,0 (\pm 0,24) \cdot 10^{-8}$
F	cm^3	$0,32 (\pm 0,04) \cdot 10^{-22}$	$0,34 (\pm 0,02) \cdot 10^{-21}$
G	cm^3	$-0,30 (\pm 0,15) \cdot 10^{-22}$	$0,63 (\pm 0,05) \cdot 10^{-21}$
H	Db^2	$0,62 (\pm 0,3) \cdot 10^{-36}$	$0,78 (\pm 0,14) \cdot 10^{-35}$
I	Db^2	$1,2 (\pm 1,1) \cdot 10^{-36}$	$1,73 (\pm 0,40) \cdot 10^{-35}$

(Abschn. 6.3.3.)

In Abb.9 sind die A-, B- und C-Werte für beide Anthracene gegen $(3 \cos^2 \chi - 1)$ aufgetragen. Nach den Gleichungen (2.10.a,b,c) erhält man aus diesen graphischen Darstellungen die Größen D, E, F, G, H und I, die ebenfalls in Tab. 6 enthalten sind.

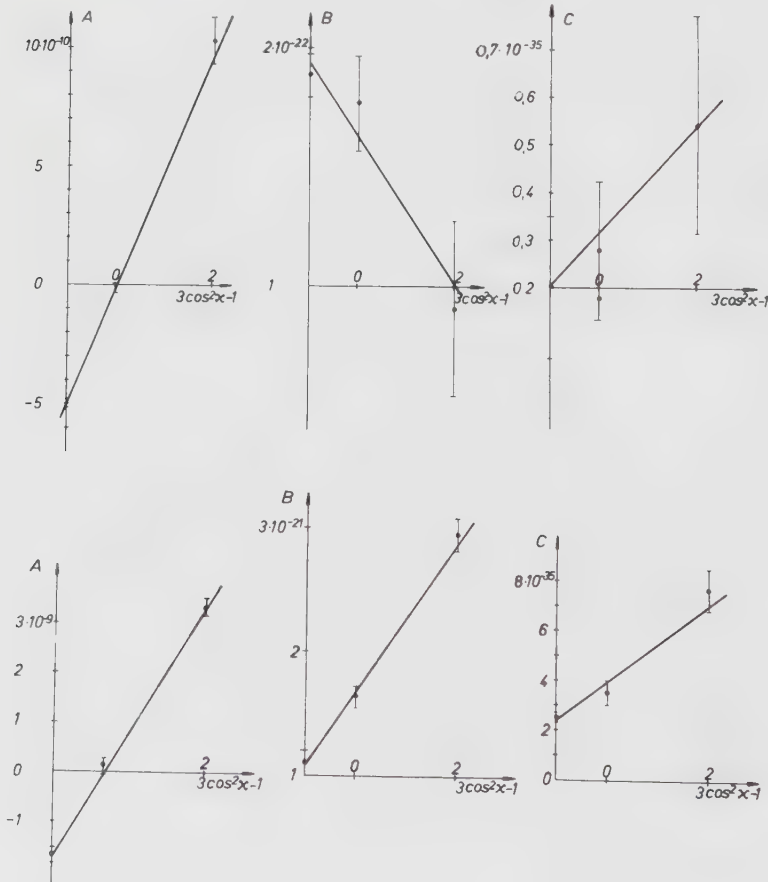


Abb.9. A-, B- und C-Werte (der Gleichung 2.10.) für 1,8-Dichloranthracen und 9-Cyanoanthracen als Funktion von $(3 \cos^2 \chi - 1)$

(Abschn. 6.3.3.)

Mit Hilfe der Gleichungen (2.10.d) bis (2.10.i) kann man die Größen D bis I noch weiter auswerten. Wird dazu die Annahme gemacht, daß Grunddipolmoment, Übergangsmoment und Dipolmoment des angeregten Zustandes parallel liegen, dann muß gelten: $2 H = I$. Diese Bedingung ist jeweils im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt. Die Messungen wurden in Cyclohexan ausgeführt, für das $D = 2,0$ und $f_e^2 = 1,45$ ist.

Aus Gleichung (2.10.i) erhält man damit $\Delta\vec{\mu}$ und daraus mit μ_g, μ_a

Aus Gleichung (2.10.f) kann unter Vernachlässigung von $\tilde{R}^{(1)}\Delta\vec{\mu}$ der Wert für $\Delta\vec{\alpha}$ bestimmt werden.

Aus Gleichung (2.10.g) schließlich errechnet man $\Delta\alpha_m$, wenn man $0,5 (2 \tilde{R}^{(1)} - 3 \tilde{R}^{(2)})\Delta\vec{\mu}$ gegen $\Delta\vec{\alpha}$ vernachlässigt.

Tabelle 7 zeigt die errechneten Werte im Zusammenhang.

Tabelle 7. Aus den Gleichungen (2.10.d) bis (2.10.i)

errechnete Werte von $\Delta\vec{\mu}, \vec{\mu}_a, \Delta\vec{\alpha}$ und $\Delta\alpha_m$

	$\Delta\vec{\mu}$ (Db)	$\vec{\mu}_a$ (Db)	$\Delta\vec{\alpha} (cm^3 \cdot 10^{-23})$	$\Delta\alpha_m (cm^3 \cdot 10^{-23})$
1,8-Dichlor-anthracen	$0,7 \pm 0,18$	$4,2 \pm 0,3$	$-1,14 \pm 0,8$	$-5,88 \pm 2,0$
9-Cyano-anthracen	$2,6 \pm 0,20$	$7,6 \pm 0,45$	$-0,90 \pm 2,0$	$-3,1 \pm 2,0$

Auf die Bestimmung der Werte von α_m und $\vec{\alpha}$ wurde verzichtet, da sie mit noch größeren Fehlern behaftet sind als $\Delta\vec{\alpha}$ und $\Delta\alpha_m$. Der Fehler für $\Delta\vec{\alpha}$ und $\Delta\alpha_m$ bei vorliegenden Messungen ist so groß, daß nur die Größenordnung, nicht aber das Vorzeichen von beiden zu erhalten ist. Der für die übrigen Messungen wichtige Wert von $\Delta\vec{\mu}$ ist aber beim 1,8-Dichloranthracen mit ausreichender, beim 9-Cyanoanthracen mit guter Genauigkeit zu bestimmen. Es ist aus den experimentellen Ergebnissen auch zu ersehen, daß die Apparatur zur Messung der Absorptionsbandenverschiebung im starken elektrischen Feld es nicht erlaubt, Dipolmomentänderungen, die kleiner als 1 Db sind, noch zuverlässig zu messen.

(Abschn. 6.4.1.)

In Tabelle 8 sind die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte von μ_a , des Dipolmomentes im 1. angeregten Singulettzustand, noch einmal zum Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 8. Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für das Dipolmoment μ_a des 1. angeregten Singulettzustandes

Substanz	μ_a aus der Abs.- bandenverschiebung in versch. Lösungsmitteln	μ_a aus der Stokesschen Verschiebung in versch. Lösungsmitteln	μ_a aus der Abs.- bandenversch. im starken elektr.Feld
1-Cl-Anthracen	$2,4 \pm 0,6$ Db	$3,5 \pm 0,3$ Db	-
1,8-Dichlor-anthracen	$4,2 \pm 0,4$ Db	$5,4 \pm 0,5$ Db	$4,2 \pm 0,3$ Db
9-Cyanoanthracen	$6,0 \pm 0,7$ Db	$8,9 \pm 0,8$ Db	$7,6 \pm 0,3$ Db

Im Rahmen des - vor allem bei den ersten beiden Methoden - recht großen Meßfehlers stimmen alle Ergebnisse überein. Es ist allerdings aus den Ergebnissen zu ersehen, daß bei Molekülen mit solch kleinen Dipolmomenten wie bei den untersuchten Anthracenderivaten die angewandten Methoden nur noch sehr wenig zuverlässig sind.

6.4. Messungen der DZ von Lösungen zur Bestimmung der
Dipolmomente von photostationären Zwischenprodukten
und von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen

6.4.1. Messung des Dipolmomentes des kurzlebigen
cis-4,4'-Chlorbenzalanilins

4,4'-Chlorbenzalanilin, das bei Zimmertemperatur praktisch vollständig in der trans-Isomere vorliegt, wurde in der Meßzelle durch die Blitzlampe zur cis-trans-Isomerie angeregt.

(Abschn. 6.4.1.)

Das Ergebnis der dielektrischen Messung ist in Abb. 10 wiedergegeben.

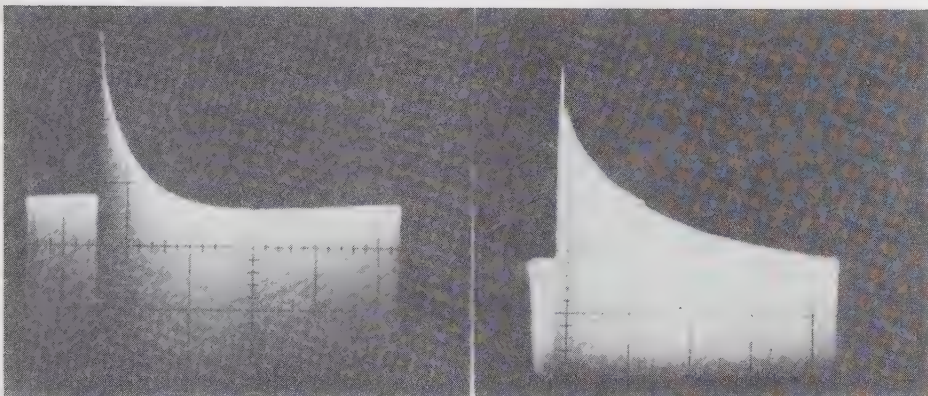


Abb. 10. Änderung der Dielektrizitätszahl einer $5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ -Lösung von 4,4'-Chlorbenzalanilin in Cyclohexan nach Anregung in den cis-Zustand. Die Zeitablenkung ist links 0,5 s/cm, rechts 0,2 s/cm. Empfindlichkeit bei beiden Messungen: $\Delta D/D_0 = 2 \cdot 10^{-4} / \text{cm}$

Aus der gleichzeitig durchgeführten (hier nicht abgebildeten) optischen Messung ergibt sich eine Konzentration an cis-Isomeren $c_{\text{cis}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{Mol/l}$. Aus beiden Messungen erhält man nach Gleichung (3.8.) mit $\Delta D/D_0 = 5,1 \cdot 10^{-4}$ (aus Abb.10):

$$\mu_{\text{cis}}^2 - \mu_{\text{trans}}^2 = 3,5 \text{ Db}^2;$$

daraus folgt mit $\mu_{\text{trans}} = 1,61 \text{ Db}$ (87): $\mu_{\text{cis}} = 2,5 \text{ Db}$

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem früher von uns (6) gemessenen Wert.

Aus dieser Messung ist zu ersehen, daß mit der Apparatur noch Dipolmomentänderungen von 0,85 Db gut zu ermitteln sind.

(Abschn. 6.4.2.)

6.4.2. Bestimmung des Dipolmomentes von N-Phenol-Pyridinium-Betain im 1.angeregten Singulettzustand durch Messung der DZ-Änderung bei quasistationärer Bestrahlung

Die Lebensdauer des N-Phenol-Pyridinium-Betains im 1.angeregten Singulettzustand beträgt 0,6 ns (86). Obwohl diese Lebensdauer ganz deutlich unter der Zeitauflösung unserer Meßapparatur liegt, ist es in diesem besonderen Falle möglich, das Dipolmoment des angeregten Singulettzustandes zu erhalten.

Das Ergebnis der dielektrischen Messung ist in Abb.11. dargestellt (s. S. 63).

Das Betain hat eine starke Absorptionsbande bei 694 nm. Die in der Zelle absorbierte Energie ist 60 mWs, die Pulslänge 30 ns und der Querschnitt des Laserstrahls etwa 1 cm^2 , was einer mittleren Leistung L von 2 MW/cm^2 entspricht. Da die Lebensdauer nur 0,6 ns beträgt, kann die Lichtquelle als quasistationär betrachtet werden, und es gilt für die Besetzung des 1.angeregten Zustandes N_{S1} nach Gleichung (5.15.):

$$N_{S1} = \frac{\tau \cdot L}{h \cdot \nu} \quad (5.15.)$$

Mit $\tau = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, $L = 2 \cdot 10^6 \text{ W}$, $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ W s}^2$ und $\nu = 4,3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

folgt:

$$N_{S1} = 4 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle}$$

$4 \cdot 10^{15}$ Moleküle in dem Volumen der Meßzelle von 0,1 ml entsprechen einer Konzentration $c_a = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$.

Damit ergibt sich aus Gleichung (3.8.) unter Vernachlässigung von $(\alpha_a - \alpha_g)$:

$$\mu_a^2 - \mu_g^2 = \frac{\Delta D / D^0 \cdot g \cdot D^0 \cdot 3kT}{4\pi N_L (D^0 + 2)^2 \cdot 10^{-3} \cdot 6,7 \cdot 10^{-5}}$$

Mit der Änderung der DZ aus Abb. 11 von rund $-7 \cdot 10^{-7}$ und $D^0 = 3,5$

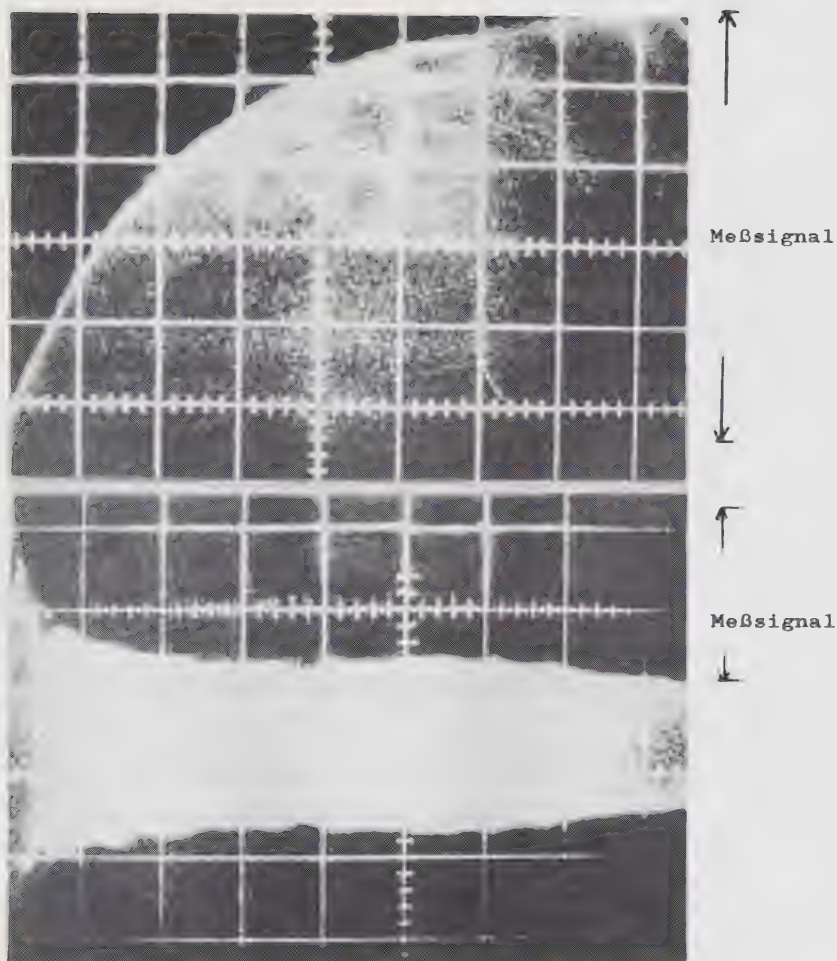


Abb. 11. Änderung der DZ einer $1,1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -Lösung von N-Phenol-Pyridinium-Betain in Methylenchlorid nach Anregung mit einem Laserpuls von 30 ns Länge und 60 mWs Energie. Empfindlichkeit oben: $\Delta D/D_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}/\text{cm}$, unten $4 \cdot 10^{-4}/\text{cm}$; Zeitablenkung oben: $1 \mu\text{s}/\text{cm}$, unten $2 \mu\text{s}/\text{cm}$. Die Meßbrücke ist oben positiv, unten negativ vorverstimmt. Bei einer positiven Vorverstimmung bedeutet eine Zunahme des Signals eine Zunahme von $\Delta D/D_0$, bei negativer Vorverstimmung entspricht eine Abnahme des Signals ebenfalls einer Zunahme von $\Delta D/D_0$.

folgt dann $\mu_a^2 - \mu_g^2 = -154 \text{ Db}^2$

Mit $\mu_g = 14,8 \text{ Db}$ ergibt sich: $\mu_a = 8 \text{ Db}$

Von Reichardt (83) und Liptay (40) wurde $\mu_a = 6,1 \text{ Db}$ gemessen. Die Übereinstimmung ist im Rahmen obiger Abschätzung befriedigend.

6.4.3. Bestimmung des Dipolmomentes von Molekülen im Tripletzustand aus Messungen der DZ

Die Messungen an 1,8-Dichloranthracen $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ in Cyclohexan wurden mit dem Rubinlaser mit Frequenzverdopplung bei einer Wellenlänge von 347 nm und einer Energie von 5 mWs durchgeführt. Die Messung der $(T_1 \rightarrow T_n)$ -Absorption ergab ein Signal von $\Delta U = -160 \text{ mV}$ bei $U = 1 \text{ V}$. Bei einem $(T_1 \rightarrow T_n)$ -Extinktionskoeffizienten von $6 \cdot 10^4$ (73) erhält man nach Gleichung (5.4.a):

$$c_{tr} = \frac{\log(u + \Delta u)/u}{\epsilon_{tr} \cdot l} = \frac{0,076}{6 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

Die dielektrische Messung ergab auch bei der höchsten Empfindlichkeit von $\Delta D/D^0 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ keinen meßbaren Effekt.

Aus der optisch gemessenen Tripletkonzentration c_{tr} errechnet sich damit als maximales Dipolmoment des Tripletzustandes nach Gleichung (3.8.) mit $\mu_g = 3,5 \text{ Db}$:

$$\mu_{tr} < \left(\mu_g^2 + \frac{\Delta D/D^0}{0,0531 \cdot c_{tr}} \right)^{1/2} = \sqrt{12,25 + 11,21} ; \mu_{tr} < 4,8 \text{ Db}$$

Das Dipolmoment im Tripletzustand ist also nicht größer als im 1.angeregten Singulettzustand (s.Tab.8), was mit den bisher bekannten Ergebnissen (vgl. Kapitel 5.3) in Einklang steht.

Auf eine Untersuchung von 1-Chloranthracen, 1-Chlortetracen, Diacetyl und Benzophenon wurde verzichtet. Die zu erwartenden Effekte sind mit Sicherheit noch kleiner als beim 1,8-Dichloranthracen und deshalb mit der beschriebenen Apparatur nicht mehr nachweisbar.

Eine $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ -Lösung von 9-Fluorenon in Benzol wurde mit einem Farbstofflaser von 15 mWs Energie bei einer Wellen-

länge von 450 nm bestrahlt. Dabei konnte überraschenderweise weder ein dielektrischer noch ein optischer Effekt beobachtet werden.

Eine Deutung dieses Ergebnisses unter Verwertung der Messungen aus Abschn. 6.4.4. wird in Abschn. 6.4.5. gegeben, und es wird gezeigt, daß daraus ein Dipolmoment $\mu_{tr} < 5,1$ Db folgt.

6.4.4. Messung der Triplettlebensdauer von 9-Fluorenon in Benzol in Abhängigkeit von der Triplettkonzentration

9-Fluorenon wurde in Küvetten mit verschiedener Schichtdicke optisch untersucht. Die Ergebnisse der Messung sind in Abb.12 dargestellt (s.S.66).

Die Zeitauflösung bei diesen Messungen beträgt nur 20 μ s, da das überlagerte Fluoreszenz- und Streulicht die Messung stört. Es kann nicht gefiltert werden, da es die gleiche Wellenlänge wie die ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption hat.

Alle Proben wurden in 6 Einfrier-Auftau-Zyklen mit einer Diffusionspumpe der Firma Edwards auf einen Enddruck $< 10^{-6}$ Torr äußerst sorgfältig entgast, um Triplettlöschung durch O_2 ausschließen zu können. Wird die Probe in weniger als 4 Zyklen entgast, so wird der Effekt durch O_2 -Löschung beeinflusst.

Diskussion der Meßergebnisse von Abb. 12

In der folgenden Diskussion soll gezeigt werden, daß die Ergebnisse der Messungen von Abb.12 nur durch Annahme eines bimolekularen Löschprozesses und einer Löschkonstanten von $k = 10^9$ l/Mol $\cdot$ s gedeutet werden können. Leider reicht die Genauigkeit der Messungen nicht aus, um die Reaktion 2.Ordnung direkt aus dem Zeitverlauf der Abklingkurve nachweisen zu können.

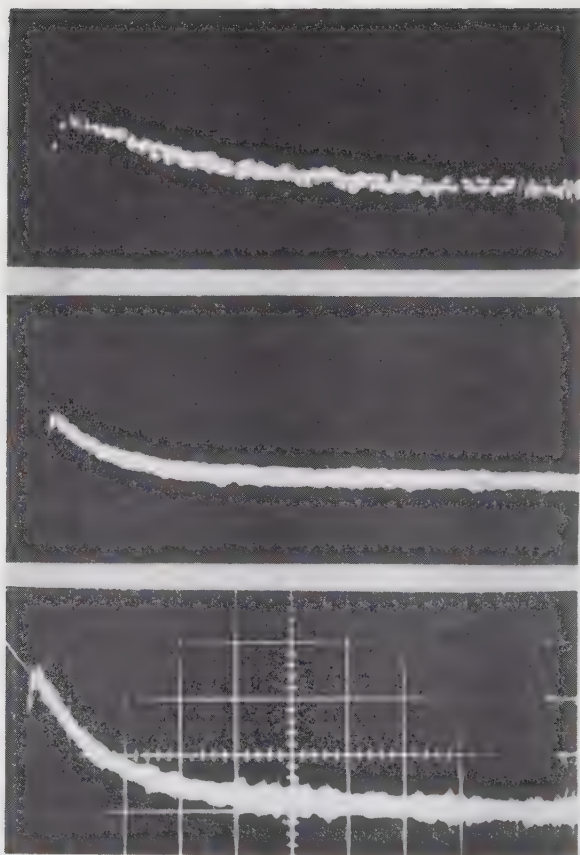


Abb. 12. Abnahme der ($T_1 \rightarrow T_n$)-Absorption von 9-Fluorenon in Benzol nach Anregung mit einem Farbstofflaserpuls von $1 \mu s$ Länge bei 450 nm in Küvetten mit verschiedenen Schichtdicken (Näheres im Text).

- a) Oberes Bild: $c = 3,3 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ in 1-mm-Küvette; horizontal $20 \mu s/\text{cm}$, vertikal 10 mV/cm bei $U = 1 \text{ V}$; Laserenergie 6 mWs
- b) Mittleres Bild: $c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ in 1-mm-Küvette; horizontal $50 \mu s/\text{cm}$, vertikal 20 mV/cm bei $U = 1 \text{ V}$; Laserenergie 5 mWs
- c) Unteres Bild: $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ in 1-cm-Küvette; horizontal $50 \mu s/\text{cm}$, vertikal 20 mV/cm bei $U = 1 \text{ V}$; Laserenergie 6 mWs

(Abschn. 6.4.4.)

Ein Laserpuls von 6 mWs liefert eine Photonenmenge von $2,1 \cdot 10^{-8}$ Einstein bei 450 nm Wellenlänge. Variiert man nun - wie es in obigen Messungen geschah - die Schichtdicke, in der diese Photonenmenge absorbiert wird, so kann man damit auch die Konzentration an angeregten Molekülen variieren. Bei Abb. 12.a war die Konzentration des 9-Fluorenon $3,3 \cdot 10^{-1} \text{ m}$. Mit $\epsilon_{450} = 140$ ist die Schichtdicke der Lösung, in der 90% der Photonen absorbiert werden $d = \frac{1}{\epsilon \cdot c} = 0,0216 \text{ cm}$.

Bei einer Quantenausbeute von $\varphi_{\text{tr}} = 0,93$ und einem Querschnitt des Laserstrahles von 1 cm^2 erhält man damit eine mittlere Triplettkonzentration in dieser Schichtdicke von:

$$c_{\text{tr}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

Bei der bimolekularen Triplet-Triplet-Annihilation ist somit nach $\tau_{1/2} = \frac{1}{2k \cdot c_0}$ die Triplettkonzentration auf die Hälfte abgesunken. Nimmt man für k den relativ kleinen Wert von $10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{s}$ (82) an, so ist $\tau_{1/2} = 0,6 \mu\text{s}$ und die Konzentration auf $c = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ abgesunken. Die nächste Halbwertszeit ist dann $\tau_{1/2} = 1,2 \cdot \mu\text{s}$ usw. Nach $18,6 \mu\text{s}$ ist die anfängliche Triplettkonzentration c_0 auf $1/16$, d.h. auf $5,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$, abgesunken, während die Halbwertszeit auf $9,6 \mu\text{s}$ gestiegen ist. Etwa die gleiche Triplettkonzentration errechnet sich (mit $\epsilon_{\text{tr}} = 6 \cdot 10^3$ (90) und $l = 0,0216 \text{ cm}$) aus der Signalhöhe der Abb. 12.a nach $20 \mu\text{s}$ von $\Delta U = -10 \text{ mV}$:

$$c_{\text{tr}} = \frac{\log(u + \Delta u) / u}{-\epsilon_{\text{tr}} \cdot l} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l.}$$

Bei der Messung zu Abb. 12.b ist die Photonenmenge $1,75 \cdot 10^{-8}$ Einstein. In der 1-mm-Küvette ist die Extinktion der $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ -Lösung: $E = \epsilon \cdot c \cdot l = 0,42$, d.h. 62% der eingestrahlteten Photonen werden absorbiert. Mit $\varphi_{\text{tr}} = 0,93$ ergibt sich damit eine anfängliche Triplettkonzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$. Aus dieser

(Abschn. 6.4.4.)

Anfangskonzentration errechnet sich eine bimolekulare Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 5 \mu\text{s}$. Nach $20 \mu\text{s}$ ist die anfängliche Triplettkonzentration auf etwa $1/5$, d.h. auf $2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$, abgesunken.

Wieder ergibt sich etwa die gleiche Konzentration aus der Signalhöhe $\Delta U = -20 \text{ mV}$ nach $20 \mu\text{s}$ von Abb. 12.b:

$$c_{tr} = \frac{\log(1 + \Delta U/U)}{-\epsilon_{tr} \cdot l} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l.}$$

Aus der Messung zu Abb. 12.c erhält man bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ in der 1-cm-Küvette wiederum eine Absorption von 62% der eingestrahnten Energie von 6 mWs, die diesmal zu einer Triplettkonzentration von $1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ führt. Die Halbwertszeit der bimolekularen Löschreaktion ergibt sich damit zu:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2k \cdot c_0} = 50 \mu\text{s}$$

Nach $20 \mu\text{s}$ ist die anfängliche Triplettkonzentration unter Berücksichtigung der konkurrierenden Triplettdesaktivierung 1.Ordnung mit der gleichen Zeitkonstante von $50 \mu\text{s}$ auf etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$ abgesunken. Etwa die gleiche Konzentration errechnet sich aus der Signalhöhe $\Delta U = -50 \text{ mV}$ von Abb. 12.c:

$$c_{tr} = \frac{-2,12 \cdot 10^{-2}}{-6 \cdot 10^3 \cdot 1} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

Bei dieser Messung ist also bereits für Zeiten $> 50 \mu\text{s}$ die Triplettdesaktivierung 1.Ordnung die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Tatsächlich ergibt eine Auftragung von $\log E$ gegen t (s. Abb. 13) einen streng linearen Zusammenhang.

(Abschn. 6.4.5.)

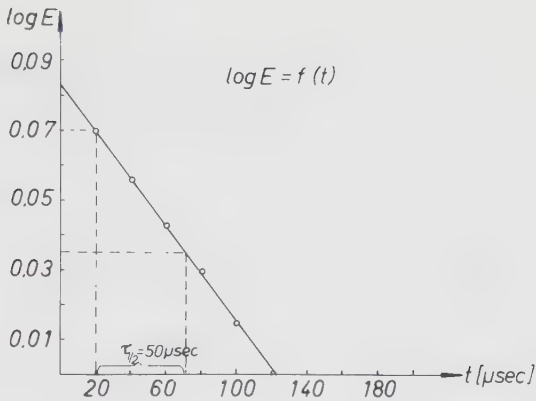


Abb. 13. Zeitverlauf der Triplettdesaktivierung (aus Abb. 12.c). Die Halbwertszeit ergibt sich zu $50 \mu\text{s}$, ist also identisch mit der in Kapitel 6.1. bei wesentlich kleineren Triplettkonzentrationen gemessenen von $50 \mu\text{s}$.

6.4.5. Deutung der dielektrischen Messung des Abschn. 6.4.3.

Zieht man die Ergebnisse von Abschn. 6.4.4. zur Deutung der dielektrischen Messung am 9-Fluorenon in Abschn. 6.4.3. heran, so ergibt sich folgende Überlegung:

Die Schichtdicke der Kapazitätsmeßzelle war 10^{-2} cm , die verwendete Konzentration $0,2 \text{ Mol/l}$. Bei einmaliger Reflexion ($l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$) an der Zellenrückwand ergibt sich somit eine Extinktion von:

$$E = \epsilon \cdot c \cdot l = 140 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 5,6 \cdot 10^{-1}, \text{ d.h. } \frac{I}{I_0} = 0,72.$$

(Abschn. 6.4.5.)

Es werden 72% des eingestrahnten Lichtes zurückgehalten. Da die Goldschicht nur die Hälfte des Lichtes durchläßt, werden in der Lösung also 36% der Energie des Laserpulses von 15 mWs absorbiert, d.h. 5,4 mWs. Bei einer Quantenausbeute von $\varphi_{tr} = 0,93$ führt das zu einer Triplettemenge von etwa $1,75 \cdot 10^{-8}$ Molen. Diese $1,75 \cdot 10^{-8}$ Mole entsprechen in dem Zellvolumen von 10^{-2} cm^3 einer Konzentration von $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$. Mit dieser anfänglichen Triplettkonzentration erhält man eine Halbwertszeit für die bimolekulare Triplet-Triplett-Löschung von $0,29 \mu\text{s}$. Während der Dauer des Laserpulses wird also bereits ein großer Teil der erzeugten Triplets wieder gelöscht, so daß die maximal erzielbare Triplettkonzentration nur noch etwa 10^{-4} Mol/l beträgt.

Die Konzentration $c_{tr} = 10^{-4} \text{ Mol/l}$ würde ein optisches Signal von etwa 10 mV bei $U = 1 \text{ V}$ ergeben. Solche kleinen Signale sind in der DK-Meßzelle aber nicht mehr zu messen.

Da bei maximaler Empfindlichkeit von $\Delta D/D_0 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ auch kein dielektrisches Signal zu beobachten war, kann nach Gleichung (3.8.) mit $D_0 = 2,3$ die Änderung $\mu_{tr}^2 - \mu_g^2$ nicht größer als 14,1 Db² sein, d.h. da $\mu_g = 3,5 \text{ Db}$, muß μ_{tr} kleiner als 5,1 Db sein.

6.4.6. Schlußfolgerungen

Wie man aus den dielektrischen Messungen dieses Kapitels ersieht, ist die in Kapitel 3 beschriebene Methode geeignet, die Dipolmomente photochemischer Zwischenprodukte, angeregter Singulett- und Triplettzustände zu bestimmen.

Die in Kapitel 4. beschriebene Apparatur ist z.Zt. jedoch noch einigen Beschränkungen unterworfen:

- Die verwendeten Pulslichtquellen kurzer Pulsdauern emittieren nur Licht mit Wellenlängen oberhalb von 343 nm.
- Im Wellenlängenbereich $\lambda = 343 - 400$ nm stehen nur sehr geringe Pulsenergien von wenigen mWs zur Verfügung.
- Die erzielbaren Triplettkonzentrationen sind wegen schneller Triplett-Triplett-Annihilation begrenzt.
- Wegen der geringen Schichtdicke der Meßzelle müssen die untersuchten Moleküle sehr gut löslich in Lösungsmitteln mit sehr geringer elektrischer Leitfähigkeit sein.
- Lösungsmittel sehr geringer Leitfähigkeit sind meist unpolar. Die zu untersuchenden Moleküle sollen aber möglichst hohe Dipolmomente haben und sind deshalb in der Regel nur schlecht in unpolaren Lösungsmitteln zu lösen.
- Die Substanzen sollen Triplettquantenausbeuten von $\varphi_{tr} > 0,3$ haben und Triplettlebensdauern $\tau_{tr} > 10^{-6}$ s.

Da diese Einschränkungen gleichzeitig wirksam sind, ergibt sich eine außerordentlich starke Einengung der Anwendbarkeit der Meßmethode. Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches würden vor allem folgende Maßnahmen beitragen:

(Abschn. 6.4.6.)

- Durch Einsatz eines Neodymlasers mit Frequenzvervierfachung und 1 oder 2 Verstärkerstufen könnten Pulsenergien von 10-20 mWs bei einer Wellenlänge von 256 nm erhalten werden.
- Die Schichtdicke der Meßzelle müßte vergrößert werden. Um aber nicht die Kapazität und damit die Empfindlichkeit zu verkleinern, müßte die Fläche der Meßzelle entsprechend vergrößert werden. Das könnte allerdings zu Schwierigkeiten bei der Evakuierung der Zelle führen.

(Abschn. 7.)

7. Zusammenfassung

Es wurden die bisher bekannten spektroskopischen Verfahren zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Zustände theoretisch behandelt und im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit auf angeregte Triplettzustände und photochemische Zwischenprodukte geprüft.

Anschließend wurde eine neue Methode vorgestellt, die es gestattet, Dipolmomente angeregter Molekülzustände und photochemischer Zwischenprodukte aus der Änderung der Dielektrizitätszahl einer Lösung dieser Moleküle zu erhalten, und eine Apparatur beschrieben, mit der relative Änderungen der Dielektrizitätszahl von $7,5 \cdot 10^{-5}$ gemessen werden können, wenn die untersuchten Molekülzustände Lebensdauern $> 10^{-6}$ s haben.

Verschiedene der Verfahren wurden auf die Bestimmung der Dipolmomente angeregter Anthracenderivate angewendet und miteinander verglichen.

In zusätzlichen Messungen wurden die zur Auswertung der Meßergebnisse notwendigen Größen, wie z.B. Grunddipolmoment, Triplettlebensdauern, Triplettspektren und Triplettquantenausbeuten - soweit nicht bereits aus der Literatur bekannt - ermittelt.

An Hand einiger Beispiele wurde die Anwendbarkeit des neuen dielektrischen Verfahrens auf angeregte Singulett- und Triplettzustände und auf photochemische Zwischenprodukte mit Hilfe der beschriebenen Apparatur experimentell geprüft.

Die Ergebnisse der mit den verschiedenen Methoden durchgeführten Messungen von Dipolmomenten im Grundzustand, in elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzuständen sowie von photochemischen Zwischenprodukten sind in Tabelle 9. zusammengefaßt (s.S.74).

Tabelle 9. Ergebnisse der Messungen von Dipolmomenten verschiedener Moleküle im Grundzustand (μ_g), in elektronisch angeregten Zuständen (μ_{S_1}, μ_{S_2}) und in einem photochemischen Zwischenzustand (μ_{cis})

Substanz	μ_g (in Db)		μ_{S_1} (in Db)			dielektrische Messungen			
	aus $P_1=f(x_1)$ (Abschn. 6.2.)	aus $P_1=f(1/T)$ (Abschn. 6.2.)	aus Ab- sorption (Abschn. 6.3.1.)	aus Abs.- Emiss. (Abschn. 6.3.2.)	aus Dichro- ismus (Abschn. 6.3.3.)	μ_{S_1} (Abschn. 6.4.3.)	μ_{S_2} (Abschn. 6.4.2.)	μ_{cis} (Abschn. 6.4.1.)	
1-Cl- Anthracen	1,76	1,69	2,4	3,5	-	-	-	-	-
1,8-Cl- Anthracen	3,49	3,54	4,2	5,4	4,2	< 4,8	-	-	-
9-Cyano- anthracen	5,01	5,03	6,0	8,9	7,6	bisher nicht möglich	-	-	-
9-Fluorenon	3,3 1)	-	-	-	-	< 5,1	-	-	-
2-Phenol-Pyri- dinium-Betaïn	14,8 2)	-	-	-	6,1 ⁴⁾	kein Triplet	8	-	-
4,4'-Cl- Benzalanilin	1,61 3)	-	-	-	-	-	-	-	2,5

1) aus (64)

2) aus (40)

3) aus (87)

4) aus (40) und (83)

L I T E R A T U R

- - - - -

- (1a) V.I.Minkin, O.A.Osipov, Y.A.Zhdanov: Dipole Moments in Organic Chemistry. S. 45ff. New York 1970
- (1) M. Tyutyulkov, G.Slavomirov: Comptes rend. d.l'Acad. bulg. des Sciences 24, 231 (1971)
- (1b) E. Heilbronner, H.Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendungen. Weinheim 1968
- (2) R. Pariser: J.Chem.Phys. 25, 1112 (1956)
- (3) M. Tyutyulkov, F. Fratev, M. Ivanova: Theoret.chim.Acta 20, 385 (1971)
- (4) M. Tyutyulkov, F. Fratev, D. Petkov: Theoret.chim.Acta 8, 236 (1967)
- (5) C. Dietrich, W. Jaenicke: Ber.Bunsenges.physik.Chem. 74, 25 (1970)
- (6) W. Gajewski, H. Wendt, R. Wolfbauer: Ber.Bunsenges. physik.Chem. 76, 450 (1972)
- (7) E.G. McRae: J.Phys.Chem. 61, 562 (1957)
- (8) W. Robertson, A. King, O. Weigang: J.Chem.Phys. 35, 464 (1961)
- (9) E.Lippert: Z.Naturforsch. 10a, 541 (1955)
- (10) E.Lippert: Z.Elektrochemie 61, 962 (1957)
- (11) N.Mataga, Y.Kaifu, M.Koizumi: Bull.Chem.Soc.Japan, 28, 690 (1955)
- (12) N.Mataga, Y.Torihashi: Bull.Chem.Soc.Japan 36, 356 (1963)
- (13) N.Mataga: Bull.Chem.Soc. Japan 36, 620 (1963)
- (14) L.Bilot, A.Kawski: Z.Naturforsch. 17a, 621 (1962)
- (15) L.Bilot, A.Kawski: Z.Naturforsch. 18a, 10, 256 (1963)
- (16) N.G.Bakhshiev: Opt.Spektrosk. 10, 717 (1961)
- (17) N.G.Bakhshiev: Opt.Spektrosk. 12, 473 (1962)
- (18) N.G.Bakhshiev: Opt.Spektrosk. 16, 821 (1964)
- (19) N.G.Bakhshiev: Opt.Spektrosk. 19, 345,535 (1965)

- (20) T.Abe: Bull.Chem.Soc.Japan 38, 1314 (1965)
- (21) T.Abe: Bull.Chem.Soc.Japan 39, 845,936 (1966)
- (22) T.Abe: Bull.Chem.Soc.Japan 41, 1260 (1968)
- (23) L.Onsager: J.Am.Chem.Soc. 58, 1485 (1936)
- (24) M.Ito, K.Inuzuka, S.Imanisi: J.Am.Chem.Soc. 82,1317 (1960)
- (25) K.Semba: Bull.Chem.Soc.Japan 34, 722 (1961)
- (26) M.I.Knyazhanskii, M.B.Stryukov: Opt.Spektrosk. 29, 469
(1970)
- (27) J.Czekalla: Z.Elektrochemie 64, 1221 (1960)
- (28) J.Czekalla, G.Wick: Z.Elektrochemie 65, 727 (1961)
- (29) A.Kriebel, H.Labhart: Z.Physik.Chem. NF 92, 247 (1974)
- (30) J.Czekalla: Chimia 15, 26 (1961)
- (31) W.Liptay, J.Czekalla: Z.Naturforsch. 15a, 1072 (1960)
- (32) H.Labhart:Chimia 15, 20 (1961)
- (33) H.Labhart: Helv.Chim.Acta 44, 447 (1961)
- (34) H.Labhart: Tetrahedron 19, 223 (1963)
- (35) H.Labhart: Experientia 22, 65 (1966)
- (36) W.Liptay, J.Czekalla: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 65, 721
(1961)
- (37) W.Liptay: Z.Naturforsch. 17a, 621 (1962)
- (38) W.Liptay: Z.Naturforsch. 18a, 705 (1963)
- (39) W.Liptay: Z.Naturforsch. 20a, 272,1441 (1965)
- (40) W.Liptay: Z.Naturforsch. 23a, 1601,1613 (1968)
- (41) W.Liptay: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 71, 548 (1967)
- (42) S.P.McGlynn, T.Azumi, M.Kasha: J.Chem.Phys. 40, 507 (1964)
- (43) M.Kasha J.Chem.Phys. 20, 71 (1952)
- (44) C.H.Townes, A.L.Schawlow: Microwave Spectroscopy, New York
- (45) D.E.Freeman, W.Klemperer: J.Chem.Phys. 45, 52 (1966)¹⁹⁵⁵
- (46) D.E.Freeman, J.R.Lombardi, W.Klemperer: J.Chem.Phys.
45, 58 (1966)
- (47) D.E.Freeman, W.Klemperer: J.Chem.Phys. 40, 604 (1964)

- (48) D.H.Phelps, F.W.Dalby: Can.J.Phys. 43, 144 (1965)
- (49) I.Röeggen: J.Mol.Spectrosc. 39, 123 (1971)
- (50) D.A.Dows, A.D.Buckingham: J.Mol.Spectrosc. 12, 189 (1964)
- (51) A.D.Buckingham, D.A.Ramsay: J.Chem.Phys. 42, 3721 (1965)
- (52) N.J.Bridge, D.A.Haner, D.A.Dows: J.Chem.Phys. 44,
3128 (1966); 48, 4196 (1968)
- (53) A.Carrington, D.H.Levy, T.A.Miller: J.Chem.Phys. 47,
3801 (1967)
- (54) H.L.J.Backstrom, K.Sandros: Acta Chem.Scand. 14, 48 (1960);
16, 958 (1962)
- (55) R.M.Hochstrasser, L.J.Noel: J.Chem.Phys. 48, 514 (1968)
- (56) R.M.Hochstrasser, L.J.Noel: J.Chem.Phys. 50, 1684 (1969)
- (57) R.M.Hochstrasser, L.J.Noel: J.Mol.Spectrosc. 38, 175 (1971)
- (58) R.M.Hochstrasser, T.S.Lin: J.Chem.Phys. 49, 4929 (1968)
- (59) R.M.Hochstrasser, J.W. Michaluk: J.Mol.Spectrosc. 42,
197 (1972)
- (60) J.R.Braun, T.S.Lin, F.P.Burke, G.J.Small: J.Chem.Phys.
59, 3595 (1973)
- (61) S.J.Sheng, D.M.Hanson: J.Chem.Phys. 60, 368 (1974)
- (62) A.D.Buckingham, D.A.Ramsay, J.Tyrell: Can.J.Phys.
48, 1242 (1970)
- (63) R.M.Hochstrasser, T.S.Lin: Chem.Phys.Lett. 5, 449 (1970)
- (64) H.Staude: Physikalisches-Chemisches Taschenbuch, Leipzig
1949
- (65) R.G.W.Norish, G.Porter: Nature 164, 658 (1949)
- (66) J.R.Novak, M.W.Windsor: Proc.Roy.Soc. A 308, 95 (1968)
- (67) D.Röss: Laser, S.277, Frankfurt/Main 1966
- (68) M.P.Vanyukov, V.D.Volosov, M.I.Rashchektaeva:
Opt.Spectrosc. 24, 410 (1968)
- (69) H.W.Furumoto, H.L.Ceccon: IEEE J.Quant.Electr. 6, 262
(1970)
- (70) Y.A.Yanait, G.A.Abakumov, G.I.Kranskii, A.I.Simonov,
V.V.Fadeev, R.V.Khokhlov: JETP Letters 13, 438 (1971)

- (71) M.Maeda, Y.Migazoe: Jap.J.Appl.Phys. 11, 692 (1972)
- (72) R.F.Harris-Lowe, K.A.Smee: Rev.Scient.Instr. 40, 725
(1969)
- (73) G.Porter, M.W.Windsor: Proc.Roy. Soc. A 245, 238 (1958)
- (74) W.Amberg: Zulassungsarbeit, Erlangen 1975
- (75) G.Porter, F.J.Wright: Trans.Faraday Soc. 51, 1205 (1955)
- (76) R.E.Kellogg: J.Chem.Phys. 44, 411 (1966)
- (77) E.J.Land: Proc.Roy.Soc. A 305, 457 (1968)
- (78) R.M.Danziger, K.H.Bar-Eli, K.Weiss: J.Phys.Chem. 71
2633 (1967)
- (79) J.S.Brinnen: J.Chem.Phys. 49, 586 (1968)
- (80) J.G.Calvert, J.N.Pitts: Photochemistry . S.309,
New York 1966
- (81) K.Dimroth, C.Reichardt, Th.Siepmann, F.Bohlmann:
Ann.Chem. 661, 1 (1963)
- (82) G.Porter, M.R.Wright: Disc.Faraday Soc. 27, 18 (1959)
- (83) C.Reichardt: Z.Naturforsch. 21a, 1373 (1966)
- (84) A.R.Horrocks, F.Wilkinson: Proc.Roy.Soc. A 306, 257
(1968)
- (85) C.A.Parker, T.A. Joyce: Chem.Comm. S.234 (1966)
- (86) H.Staerk (MPI für Biophys.Chem., Göttingen) Private
Mitteilung
- (87) V.I.Minkin, O.A.Osipov, V.A.Kogan: Dokl.Akad.Nauk.SSSR
145, 336 (1962)
- (88) W.J.Moore: Physikalische Chemie, Berlin 1973
- (89) E-J.Bowen: Chemical Aspects of Light. S.162f, Oxford 1946
- (90) E.C.Lim: Molecular Luminescence. S.333. New York 1969

Lebenslauf

Name: Wolfgang Heinz Gustav Gajewski

geb.: 22.3.1944 in Wolfen/Kreis Bitterfeld

Eltern:

Dr. Heinz Gajewski, Physiker

Agnes Gajewski, geb. Heidmann, Hausfrau

Schule:

1950 - 1954 Volksschule in Leipzig und Erlangen

1954 - 1964 OOR Erlangen

1964 Abitur

Grundwehrdienst:

Okt. 1964 - März 1966

Beruflicher Werdegang:

Mai 1966 - April 1968 Studium der Physik in Mainz

April 1968 Vordiplom

Mai 1968 - Januar 1971 Studium der Physik in Erlangen

Januar 1971 Diplom-Hauptprüfung

Seit März 1971 entstand die vorliegende Arbeit im

Institut für Physikalische Chemie I bei

Prof. Dr. W. Jaenicke

Januar 1973 - August 1975 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

Seit September 1975 bei der Kraftwerk-Union Erlangen tätig.

Buchdruck - Offsetdruck

Karl Döres, 852 Erlangen, Jägerstr. 3 · Tel. 2 15 21